



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : C09D 5/02, 7/14		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/44834 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. August 2000 (03.08.00)	
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/00250 (22) Internationales Anmeldedatum: 14. Januar 2000 (14.01.00)		(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>		
(30) Prioritätsdaten: 199 04 330.2 28. Januar 1999 (28.01.99) DE (71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, D-48165 Münster (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): MAYER, Bernd [DE/DE]; Hölderlinweg 55, D-48165 Münster (DE). RINK, Heinz-Peter [DE/DE]; Lohöfener Weg 44, D-48153 Münster (DE). (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, D-40878 Ratingen (DE).				
(54) Title: AQUEOUS COATING MATERIAL AND MODULAR SYSTEM FOR PRODUCING SAME (54) Bezeichnung: WÄSSRIGER BESCHICHTUNGSSTOFF UND MODULSYSTEM ZU SEINER HERSTELLUNG (57) Abstract The invention relates to an aqueous coating material which can be prepared by combining (A) at least one basic dye which contains (a1) at least one binding agent which can possibly be dissolved or dispersed in water; (a2) at least one colouring and/or effect-creating pigment and (a3) at least one organic solvent miscible with water; and which base dye possibly contains (a4) water, (a5) at least one cross-linking agent and/or (a5) at least one auxiliary and/or additive; (B) at least one solid, fine-particle mixed lacquer containing (b1) at least one fine-particle, solid binding agent which can be dissolved or dispersed in water; and (C) an aqueous medium. The invention also relates to a modular system for producing aqueous coating materials containing (I) at least one colouring and/or effect-creating module containing at least one basic dye (A), (II) at least one solid module containing at least one fine-particle, solid, mixed lacquer (B) and (III) at least one dispersion module containing an aqueous medium (C). (57) Zusammenfassung Wässriger Beschichtungsstoff, herstellbar, indem man (A) mindestens eine Basisfarbe, enthaltend (a1) mindestens ein gegebenenfalls in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel, (a2) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und (a3) mindestens ein mit Wasser mischbares organisches Lösemittel sowie gegebenenfalls enthaltend (a4) Wasser, (a5) mindestens ein Vernetzmittel und/oder (a5) mindestens einen Hilfs- und/oder Zusatzstoff; (B) mindestens einen festen, feinteiligen Mischlack, enthaltend (b1) mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares, feinteiliges, festes Bindemittel; und (C) ein wässriges Medium miteinander vermischt; sowie ein Modulsystem für die Herstellung wässriger Beschichtungsstoffe, enthaltend (I) mindestens einen Farb- und/oder Effektmodul, enthaltend mindestens eine Basisfarbe (A), (II) mindestens einen Feststoffmodul, enthaltend mindestens einen feinteiligen, festen Mischlack (B) und (III) mindestens einen Dispergiermodul, enthaltend ein wässriges Medium (C).				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Oesterreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilién	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

Wäßriger Beschichtungsstoff und Modulsystem zu seiner Herstellung

- Die vorliegende Erfindung betrifft neue wäßrige Beschichtungsstoffe, welche mindestens eine Basisfarbe (A), mindestens einen Mischlack (B) und ein wäßriges
5 Medium (C) enthalten. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Modulsystem, welches der Herstellung der neuen wäßrigen Beschichtungsstoffe dient. Nicht zuletzt betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von Beschichtungsstoffen.
- 10 Wäßrige Beschichtungsstoffe der eingangs genannten Art, bei denen der Mischlack (B) und das wäßrige Medium (C) miteinander vermischt vorliegen, sowie die entsprechenden Modulsysteme auf der Basis anionisch oder nicht ionisch stabilisierter Dispersionen, welche ein Farb- und/oder Effektmodul und einen Mischlackmodul aufweisen, sind aus den Patentschriften EP-A-0 578 645
15 und EP-A-0 698 773 bekannt. Deren Mischlack (B) bzw. deren Mischlackmodul enthält in Wasser gelöste oder dispergierte Bindemittel. Modulsysteme auf der Basis kationisch stabilisierter Dispersionen sind aus der Patentschrift DE-A- 44 15 292 bekannt.
- 20 Die bekannten wäßrigen Beschichtungsstoffe lassen sich mit Hilfe der bekannten Modulsysteme in einfacher Weise in einer Vielzahl von Farbtönen, gegebenenfalls verbunden mit den unterschiedlichsten optischen Effekten wie Metallic-Effekten, Perlglanzeffekten oder winkelabhängigen Effekten, herstellen. Die Modulsysteme haben deshalb insbesondere in der Autoreparaturlackierung
25 durchsetzen können und weisen hierbei zahlreich sonstigen Vorteile auf. So haben sie einen vergleichsweise geringen Lösemittelgehalt und sind leicht zu applizieren und zu entsorgen. Die hieraus hergestellten Beschichtungen weisen hinsichtlich der optischen Eigenschaften, der Härte, der Flexibilität, der Kratzfestigkeit, der Lösemittelbeständigkeit und der Witterungsbeständigkeit ein Eigenschaftsprofil
30 auf, da die hohen Ansprüchen des Marktes in vollem Umfang erfüllt.

Diese bekannten Beschichtungstoffe und der Mischlackmodul der bekannten Modulsysteme enthalten in Wasser gelöste oder dispergierte Bindemittel, welche im gelösten oder dispergierten Zustand, insbesondere bei längerer Lagerung, von Mikroorganismen befallen und zerstört werden, wodurch die der
5 Beschichtungsstoffe und der Mischlackmodul unbrauchbar werden und entsorgt werden müssen, was sowohl in technischer als auch in wirtschaftlicher Hinsicht ein schwerwiegender Nachteil ist.

Werden die befallenen Beschichtungsstoffe und Mischlackmodule dennoch
10 verwendet, liefern sie Beschichtungen, welche den Anforderungen der Anwender, insbesondere in der Automobilindustrie, nicht mehr entsprechen.

Man hat daher versucht, dieser Probleme durch Zugabe von bakteriziden und/oder fungiziden Stoffen Herr zu werden, indes handelt man sich hierbei neue Probleme
15 ein. Zum einen werden Anwender und Umwelt verstärkt diesen toxischen Stoffen ausgesetzt, was für sich selbst gesehen, bereits ein Nachteil ist. Darüber hinaus kann es bei einer weitverbreiteten und intensiven Anwendung dieser Stoffe zur Resistenz der Mikroorganismen kommen, deren nachteiligen Wirkungen sich nicht nur auf das hier in Rede stehende technologisch Gebiet beschränken,
20 sondern auch auf andere Gebiete ausstrahlen.

Aus der deutschen Patentschrift DE-A-44 07 841 sind pulverförmige, redispergierbare Bindemittel bekannt, die mit lacküblichen festen Bestandteilen zu pulverförmigen Beschichtungsstoffen verarbeitet werden. Aus den trockenen
25 Mischungen können durch Vermischen mit Wasser die gebrauchsfertigen Beschichtungsstoffe hergestellt werden. Die Verwendung in Modulsystemen als feste, feinteiligen Mischlacke wird indes nicht beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen neuen Beschichtungsstoff zu
30 finden, welcher die vorstehend geschilderten Nachteile nicht aufweist, sondern in erheblich geringerem Ausmaß oder gar nicht mehr von Mikroorganismen befallen

wird und daher eine höhere Lagerstabilität als die bekannten Beschichtungsstoffe aufweist, wobei deren vorteilhaften Eigenschaften zumindest erhalten bleiben, wenn nicht gar weiter verbessert werden sollen.

5 Demgemäß wurde der neue Beschichtungsstoff gefunden, welcher herstellbar, indem man

(A) mindestens eine Basisfarbe, enthaltend

10 (a1) mindestens ein gegebenenfalls in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel,

(a2) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und

15 (a3) mindestens ein mit Wasser mischbares organisches Lösemittel sowie gegebenenfalls enthaltend

(a4) Wasser,

20 (a5) mindestens ein Vernetzungsmittel und/oder

(a6) mindestens einen Hilfs- und/oder Zusatzstoff;

(B) mindestens einen festen, feinteiligen Mischlack, enthaltend

25 (b1) mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares, feinteiliges, festes Bindemittel;

und

30

(C) ein wäßriges Medium

miteinander vermischt.

Im folgenden wird der neue Beschichtungsstoff als „erfindungsgemäßer
5 Beschichtungsstoff“ bezeichnet.

Außerdem wurde das neue Modulsystem für die Herstellung wässriger
Beschichtungsstoffe gefunden, enthaltend

10 (I) mindestens einen Farb- und/oder Effektmodul, enthaltend

(A) mindestens eine Basisfarbe, enthaltend

15 (a1) mindestens ein gegebenenfalls in Wasser lösliches oder
dispergierbares Bindemittel,

(a2) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und

20 (a3) mindestens ein mit Wasser mischbares organisches
Lösemittel sowie gegebenenfalls enthaltend

(a5) mindestens ein Vernetzungsmittel und/oder

(a6) mindestens einen Hilfs- und/oder Zusatzstoff;

25

(II) mindestens einen Feststoffmodul, enthaltend

(B) mindestens einen feinteiligen, festen Mischlack, enthaltend

30 (b1) mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares,
feinteiliges, festes Bindemittel;

und

(III) mindestens einen Dispergiermodul, enthaltend

5

(C) ein wäßriges Medium.

Im folgenden wird das neue Modulsystem zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe der Kürze halber als „erfindungsgemäßes Modulsystem“
10 bezeichnet.

Nicht zuletzt wurde ein neues Verfahren zur Herstellung eines wäßrigen Beschichtungsstoffs gefunden, bei dem man

15 (A) mindestens eine Basisfarbe, enthaltend

(a1) mindestens ein gegebenenfalls in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel,

20 (a2) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und

(a3) mindestens ein mit Wasser mischbares organisches Lösemittel sowie gegebenenfalls enthaltend

25 (a4) Wasser

(a5) mindestens ein Vernetzungsmittel und/oder

(a6) mindestens einen Hilfs- und/oder Zusatzstoff;

30

und

(B) mindestens einen Mischlack

in

5

(C) einem wässrigen Medium

dispergiert und das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Mischlack (B) feinteilig und fest ist und mindestens ein feinteiliges, festes Bindemittel (b1) enthält oder

10 hieraus besteht.

Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung eines Beschichtungsstoffs der Kürze halber als „erfindungsgemäßes Verfahren“ bezeichnet.

15 Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem die Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, der erfindungsgemäßen Modulsysteme und des erfindungsgemäßen Verfahrens in der Autoserienlackierung, der Reparatlackierung und der Beschichtung von Kunststoffen, insbesondere mit Decklacken oder Füllern.

20

Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs und des Modulsystems liegt darin, daß der Mischlack (B) bzw. der Feststoffmodul (II) im wesentlichen frei ist von gelösten oder dispergierten Bindemitteln (b1), so daß sie auch bei längerer Lagerung nicht mehr oder nur noch in einem Ausmaß von

25 Mikroorganismen befallen werden, der ihre anwendungstechnischen Eigenschaften nicht spürbar schädigt. Zum anderen liegt der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs und des Modulsystems darin, daß der Mischlack (B) bzw. der Feststoffmodul (II) besonders lange gelagert werden können, ohne daß ihre anwendungstechnischen Eigenschaften in Mitleidenschaft 30 gezogen werden. Des Weiteren können sie als feinteilige Festkörper besonders einfach, rasch und genau im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens der

Basisfarbe (A) und dem wäßrigen Medium (C) bzw. dem Farb- und/oder Effektmodul (I) und dem Dispergiermodul (III) zudosiert werden.

Es ist außerdem überraschend, daß der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff
5 durch einfaches Mischen hergestellt werden kann, ohne daß aufwendige Apparaturen zum Mischen bzw. Dispergieren erforderlich sind, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentschrift DE-A-195 10 651 beschrieben werden. Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff eignet sich daher insbesondere auch für den Bereich der Autoreparaturlackierung, da er vom Lackierer direkt vor
10 seiner Applikation durch einfaches Mischen der Module (I), (II) und (III) hergestellt werden kann.

Vorteilhaft ist außerdem, daß der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff einen vergleichsweise geringen Gehalt an flüchtigen organischen Lösemitteln aufweist,
15 obwohl er unter Verwendung organisch gelöster bzw. dispergierter Bindemittel (a1) hergestellt wird.

Darüber hinaus gewährleisten die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eine hohe Variabilität, da nicht nur für wäßrige Beschichtungsmittel empfohlene Ver-
20 netzungsmittel, Pigmente und Hilfs- und Zusatzstoffe, sondern auch solche, die in konventionellen Systemen verwendet werden, eingesetzt werden können.

Der erfindungswesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs ist ein feinteiliger, fester Mischlack (B). Erfindungsgemäß enthält dieser mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares,
25 feinteiliges, festes Bindemittel (b1).

Der erfindungswesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Modulsystems wiederum ist ein Feststoffmodul (II). Erfindungsgemäß enthält dieser mindestens einen feinteiligen, festen Mischlack (B), dessen wesentlicher Bestandteil
30

mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares, feinteiliges, festes Bindemittel (b1) ist.

5 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff „Modul“ ein standardisiertes gebrauchsfertiges Handelsprodukt, dessen anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil den Eigenschaftsprofilen andere Module genau angepaßt ist und diese ergänzt, so daß die Module insgesamt zu einem Modulsystems kombiniert werden können.

10 Die hierfür erfindungsgemäß zu verwendenden in wasserlöslichen oder dispergierbaren, feinteiligen, festen Bindemittel (b1) sind oligomere oder polymere Harze. Die Bindemittel (b1) sind physikalisch trocknend oder sie enthalten funktionelle Gruppen, die mit den nachstehend beschriebenen Vernetzungsmitteln (a5) oder (b3) reagieren können.

15 Beispiele geeigneter funktioneller Gruppen sind Amino-, Thio-, Carbonat-, Epoxid- und/oder Hydroxylgruppen, von denen die Hydroxylgruppen besonders vorteilhaft sind und daher erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden.

20 Somit handelt es sich bei den erfindungsgemäß bevorzugten feinteiligen, festen Bindemitteln (b1) um hydroxylgruppenhaltige oligomere oder polymere Harze.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß bevorzugter feinteiliger, fester Bindemittel (b1) sind hydroxylgruppenhaltige lineare und/oder verzweigte und/oder 25 blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder Acrylatcopolymere, Polyester, Alkyde, Aminoplastharze, Polyurethane, acrylierte Polyurethane, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte 30 Polyvinylester oder Polyharnstoffe, von denen die Acrylatcopolymere, die Polyester, die Polyurethane, die Polyether und die Epoxidharz-Amin-Addukte besonders vorteilhaft sind und deshalb besonders bevorzugt verwendet werden.

Hinsichtlich der Herstellbarkeit, der Handhabung und der besonders vorteilhaften Eigenschaften der hiermit hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel bieten die Acrylatcopolymere, die Polyester und/oder die Polyurethane, 5 insbesondere aber die Polyurethane, ganz besondere Vorteile, weswegen sie erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet werden.

Erfindungsgemäß sind die feinteiligen, festen Bindemittel (b1) für sich gesehen in Wasser löslich oder dispergierbar.

10

Beispiele geeigneter wasserlöslicher oder -dispergierbarer, feinteiliger, fester Bindemittel (b1) enthalten entweder

15 (i) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, und/oder kationische Gruppen

oder

20 (ii) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, und/oder anionische Gruppen

und/oder

(iii) nichtionische hydrophile Gruppen.

25

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (i), die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, sind primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, sekundäre Sulfidgruppen oder tertiäre Phoshingruppen, insbesondere tertiäre 30 Aminogruppen oder sekundäre Sulfidgruppen.

Beispiele geeigneter erfundungsgemäß zu verwendender kationischer Gruppen (i) sind primäre, sekundäre, tertiäre oder quaternäre Ammoniumgruppen, tertiäre Sulfoniumgruppen oder quaternäre Phosphoniumgruppen, vorzugsweise quaternäre Ammoniumgruppen oder quaternäre Ammoniumgruppen, tertiäre 5 Sulfoniumgruppen, insbesondere aber tertiäre Sulfoniumgruppen.

Beispiele geeigneter erfundungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (ii), die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, sind 10 Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen.

Beispiele geeigneter erfundungsgemäß zu verwendender anionischer Gruppen (ii) sind Carboxylat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen, insbesondere Carboxylatgruppen.

15 Beispiele geeigneter erfundungsgemäß zu verwendender nichtionischer hydrophiler Gruppen (iii) sind Polyethergruppen, insbesondere Poly(alkylenether)gruppen.

20 Die Auswahl der Gruppen (i) oder (ii) ist so zu treffen, daß keine störenden Reaktionen mit den funktionellen Gruppen, die mit den Vernetzungsmitteln (b3) reagieren können, möglich sind. Der Fachmann kann daher die Auswahl in einfacher Weise anhand seines Fachwissens treffen.

25 Beispiele geeigneter Neutralisationsmittel für in Kationen umwandelbare funktionelle Gruppen (i) sind anorganische und organische Säuren wie Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Dimethyloolpropionsäure oder Zitronensäure.

30 Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel für in Anionen umwandelbare funktionelle Gruppen (ii) sind Ammoniak, Ammoniumsalze, wie beispielsweise

Ammoniumcarbonat oder Ammoniumhydrogencarbonat, sowie Amine, wie z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Methyldiethanolamin, Triethanolamin und dergleichen. Die Neutralisation kann in organischer Phase 5 oder in wässriger Phase erfolgen. Bevorzugt wird als Neutralisationsmittel Dimethylethanolamin eingesetzt.

Im allgemeinen wird die Menge an Neutralisationsmittel so gewählt, daß 1 bis 100 Äquivalente, bevorzugt 50 bis 90 Äquivalente der funktionellen 10 Gruppen (i) oder (ii) des Bindemittels (b1) neutralisiert werden.

Hinsichtlich der Herstellbarkeit, der Handhabung und der besonders vorteilhaften Eigenschaften der hiermit hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe und Modulsysteme bieten die feinteiligen, festen Bindemittel (b1), welche die 15 anionenbildenden Gruppen und/oder Anionen (ii), insbesondere die Carbonsäure- und/oder die Carboxylatgruppen enthalten, ganz besondere Vorteile, weswegen sie erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet werden.

Beispiele ganz besonders bevorzugter erfindungsgemäß zu verwendender 20 feinteiliger, fester Bindemittel (b1) der letztgenannten Art sind

- (b11) die nachstehend beschriebenen, Hydroxylgruppen und Carbonsäure- und/oder Carboxylatgruppen enthaltende Acrylatcopolymere (b1),
- 25 (b12) die nachstehend beschriebenen, Hydroxylgruppen und Carbonsäure- und/oder Carboxylatgruppen enthaltende Polyesterharze (b1) und/oder
- (b13) die nachstehend beschriebenen, Hydroxylgruppen und Carbonsäure- und/oder Carboxylatgruppen enthaltende Polyurethanharze (b1).

Insbesondere werden feinteilige, feste Acrylatcopolymere (b11) verwendet, die erhältlich sind in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators durch von Polymerisation in Masse, Lösungspolymerisation in einem organischen Lösemittel oder einem Lösemittelgemisch, durch Emulsionspolymerisation oder

5 Fällungspolymerisation in Wasser von

- 10 m1) einem von (m2), (m3), (m4), (m5) und (m6) verschiedenen, mit (m2), (m3), (m4), (m5) und (m6) copolymerisierbaren, im wesentlichen säuregruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,
- 15 m2) einem mit (m1), (m3), (m4), (m5) und (m6) copolymerisierbaren, von (m5) verschiedenen, ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen säuregruppenfrei ist, oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,
- 20 m3) einem mindestens eine Säuregruppe, die in die entsprechende Säureaniongruppe überführbar ist, pro Molekül tragenden, mit (m1), (m2), (m4), (m5) und (m6) copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren und
- 25 m4) gegebenenfalls einem oder mehreren Vinyl estern von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül und/oder
- 30 m5) gegebenenfalls mindestens einem Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül oder anstelle des Umsetzungsproduktes einer äquivalenten Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung

verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül umgesetzt wird,

- 5 m6) gegebenenfalls einem mit (m1), (m2), (m3), (m4), und (m5) copolymerisierbaren, von (m1), (m2), (m4) und (m5) verschiedenen, im wesentlichen säuregruppenfreien, ethylenisch ungesättigten Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

10 wobei (m1), (m2), (m3), (m4), (m5) und (m6) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das Polyacrylatharz (b11) die gewünschte OH-Zahl, Säurezahl und das gewünschte Molekulargewicht aufweist.

Zur Herstellung der feinteiligen, festen Acrylatcopolymerivate (b11) kann als Komponente (m1) jeder mit (m2), (m3), (m4), (m5) und (m6) copolymerisierbare (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-
20 Butylcyclohexyl(meth)acrylat; (Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie Ethyltriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht Mn von vorzugsweise 550; oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)acrylsäurederivate; verwendet werden. Diese können
25 in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat; Trimethylolpropan-di- oder -tri(meth)acrylat; oder
30 Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat; enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an

höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze führen.

Als Komponente (m2) können mit (m1), (m2), (m3), (m4), (m5) und (m6) 5 copolymerisierbare und von (m5) verschiedene, ethylenisch ungesättigte Monomere, die mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül tragen und im wesentlichen säuregruppenfrei sind, wie Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, welche sich von einem Alkylenglykol ableiten, der mit der Säure 10 verestert ist, oder durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, 15 -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -maleinat, -fumarat oder -itaconat; 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat, -monocrotonat, -monomaleinat, -monofumarat oder -monoitaconat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und 20 diesen Hydroxyalkylestern; oder olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol oder Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether; verwendet werden. Hinsichtlich dieser höherfunktionellen Monomeren (m2) gilt das für die höherfunktionellen Monomeren (a1) Gesagte sinngemäß. Der Anteil an Trimethylolpro- 25 panmonoallylether beträgt üblicherweise 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren (m1) bis (m6). Daneben ist es aber auch möglich, 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren, Trimethylolpropanmonoallylether zum fertigen 30 Polyacrylatharz zuzusetzen. Die olefinisch ungesättigten Polyole, wie insbesondere Trimethylolpropanmonoallylether, können als alleinige

hydroxylgruppenhaltige Monomere, insbesondere aber anteilmäßig in Kombination mit anderen der genannten hydroxylgruppenhaltigen Monomeren, eingesetzt werden.

- 5 Als Komponente (m3) kann jedes mindestens eine Säuregruppe, vorzugsweise
eine Carboxylgruppe, pro Molekül tragende, mit (m1), (m2), (m4), (m5) und (m6)
copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus
solchen Monomeren verwendet werden. Als Komponente (m3) werden besonders
bevorzugt Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch
10 andere ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen im Molekül
verwendet werden. Beispiele für solche Säuren sind Ethacrylsäure, Crotonsäure,
Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure. Weiterhin können ethylenisch
ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren, bzw. deren Teilester, als Komponente
15 (m3) verwendet werden. Als Komponente (m3) kommen desweiteren
Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester
no(meth)acryloyloxyethylester und Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester
in Betracht.

20 Als Komponente (m4) werden ein oder mehrere Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül eingesetzt. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfraktionen, sein und können 25 sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentrimmer, Propylentetramer 30 und Diisobutylene. Die Vinylester können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen

reagieren lässt. Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt.

5 Als Komponente (m5) wird das Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül eingesetzt. Glycidylester stark verzweigter Monocarbonsäuren sind unter dem Handelsnamen "Cardura" erhältlich. Die Umsetzung der Acryl- oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester
10 einer Carbonsäure mit einem tertiären alpha-Kohlenstoffatom kann vorher, während oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen. Bevorzugt wird als Komponente (m5) das Umsetzungsprodukt von Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester der Versaticsäure eingesetzt. Dieser Glycidylester ist unter dem Namen "Cardura E10" im Handel erhältlich.

15

Als Komponente (m6) können alle mit (m1), (m2), (m3), (m4) und (m5) copolymerisierbaren, von (m1), (m2), (m3) und (m4) verschiedenen, im wesentlichen säuregruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomere oder Gemische aus solchen Monomeren verwendet werden. Als Komponente (m6)
20 kommen

- Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien;

25

- (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl, N-Butyl-, N,N-Dibutyl-, N-Cyclohexyl- und/oder N,N-Cyclohexyl-methyl-(meth)acrylsäureamid;

30

- Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure;
- 5 - vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol, und/oder Vinyltoluol;
- Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril;
- 10 - Vinylverbindungen wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid, Vinylidendifluorid; N-Vinylpyrrolidon; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure; und/oder
- 15 - Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 1.000 bis 40.000, bevorzugt von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE-A-38 07 571 auf den Seiten 5 bis 7, der DE-A 37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, der EP-B-0 358 153 auf den Seiten 3 bis 6, in der US-A 4,754,014 in den Spalten 5 bis 9, in der DE-A 44 21 823 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind, oder Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar sind durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Methacrylsäure und/oder Hydroxyalkylestern der (Meth)acrylsäure;

in Betracht.

Vorzugsweise werden vinylaromatische Kohlenwasserstoffe (m6) eingesetzt.

- 5 Die Art und Menge der Komponenten (m1) bis (m6) wird so ausgewählt, daß das feinteilige, feste Acrylatcopolymersat (b11) die gewünschte OH-Zahl, Säurezahl und Glasübergangstemperatur aufweist.

Methodisch gesehen weist die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden
10 Acrylatcopolymersaten (b11) keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Verfahren der Copolymerisation in Masse, Lösung oder Emulsion oder durch Suspensions- oder Fällungspolymerisation.

Für die Herstellung der erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten
15 Acrylatcopolymersate (b11) werden vorteilhafterweise Polymerisationsinitiatoren eingesetzt.

Beispiele geeigneter Polymerisationsinitiatoren sind freie Radikale bildende Initiatoren, wie z.B. tert.-Butylperoxyethylhexanoat, Benzoylperoxid, Di-tert.-
20 Amylperoxid, Azobisisobutyronitril und tert.-Butylperbenzoat genannt. Die Initiatoren werden bevorzugt in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt.

25 Die Polymerisation wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 80 bis 200°C, vorzugsweise 110 bis 180°C, durchgeführt. Bevorzugt werden als Lösemittel Ethoxyethylpropionat und Isopropoxypopropanol eingesetzt.

30 Bevorzugt wird das Acrylatcopolymersat (b11) nach einem Zweistufenverfahren hergestellt, da so die resultierenden erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe eine

bessere Verarbeitbarkeit aufweisen. Bevorzugt werden daher Acrylatcopolymere (b11) eingesetzt, die erhältlich sind, indem

1. ein Gemisch aus (m1), (m2), (m4), (m5) und (m6) oder ein Gemisch aus 5 Teilen der Komponenten (m1), (m2), (m4), (m5) und (m6) in einem organischen Lösemittel polymerisiert wird,
2. nachdem mindestens 60 Gew.-% des aus (m1), (m2), (m4), (m5) und 10 gegebenenfalls (m6) bestehenden Gemisches zugegeben worden sind, (m3) und der gegebenenfalls vorhandene Rest der Komponenten (m1), (m2), (m4), (m5) und (m6) zugegeben werden und weiter polymerisiert wird und
3. nach Beendigung der Polymerisation das erhaltene Polyacrylatharz 15 gegebenenfalls zumindest teilweise neutralisiert wird, d.h. die Säuregruppen in die entsprechende Säureanionengruppen überführt werden.

Daneben ist es aber auch möglich, die Komponenten (m4) und/oder (m5) zusammen mit zumindest einem Teil des Lösemittels vorzulegen und die 20 restlichen Komponenten zuzudosieren. Außerdem können auch die Komponenten (m4) und/oder (m5) nur teilweise zusammen mit zumindest einem Teil des Lösemittels in die Vorlage gegeben werden und der Rest dieser Komponenten kann, wie oben beschrieben, zugegeben werden. Bevorzugt werden beispielsweise mindestens 20 Gew.-% des Lösemittels und ca. 10 Gew.-% der Komponente (m4) 25 und (m5) sowie gegebenenfalls Teilen der Komponenten (m1) und (m6) vorgelegt.

Bevorzugt ist außerdem die Herstellung der Acrylatcopolymere (b11) durch ein Zweistufenverfahren, bei dem die erste Stufe 1 bis 8 Stunden, vorzugsweise 30 1,5 bis 4 Stunden, dauert und die Zugabe der Mischung aus (m3) und dem gegebenenfalls vorhandenen Rest der Komponenten (m1), (m2), (m4), (m5) und

- (m6) innerhalb von 20 bis 120 Minuten, vorzugsweise innerhalb von 30 bis 90 Minuten, erfolgt. Nach Beendigung der Zugabe der Mischung aus (a3) und dem gegebenenfalls vorhandenen Rest der Komponenten (m1), (m2), (m4), (m5) und (m6) wird so lange weiterpolymerisiert, bis alle eingesetzten Monomeren im
5 wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. Hierbei kann sich die zweite Stufe unmittelbar der ersten anschließen. Indes kann mit der zweiten Stufe erst nach einer gewissen Zeit, beispielsweise nach 10 min bis 10 Stunden, begonnen werden.
- 10 Die Menge und Zugabegeschwindigkeit des Initiators wird so gewählt, daß ein Polyacrylatharz (b11) mit dem gewünschten zahlenmittleren Molekulargewicht Mn resultiert. Es ist bevorzugt, daß mit dem Initiatorzulauf einige Zeit, im allgemeinen ca. 15 Minuten, vor dem Zulauf der Monomeren begonnen wird. Ferner ist ein Verfahren bevorzugt, bei dem die Initiatorzugabe zum gleichen
15 Zeitpunkt wie die Zugabe der Monomeren begonnen und etwa eine halbe Stunde nachdem die Zugabe der Monomeren beendet worden ist, beendet wird. Der Initiator wird vorzugsweise in konstanter Menge pro Zeiteinheit zugegeben. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch so lange (in der Regel 1,5 Stunden) auf Polymerisationstemperatur gehalten, bis alle eingesetzten
20 Monomere im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. "Im wesentlichen vollständig umgesetzt" soll bedeuten, daß vorzugsweise 100 Gew.-% der eingesetzten Monomere umgesetzt worden sind, daß es aber auch möglich ist, daß ein geringer Restmonomerengehalt von höchstens bis zu etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, unumgesetzt zurückbleiben
25 kann.

Bevorzugt werden die Monomeren zur Herstellung der Acrylatcopolymere (b11) bei einem nicht allzu hohen Polymerisationsfestkörper, bevorzugt bei einem Polymerisationsfestkörper von 80 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Comonomeren,
30 polymerisiert und anschließend die Lösemittel teilweise destillativ entfernt, so daß

die entstehenden Acrylatcopolymerisatlösungen (b11) einen Festkörpergehalt von bevorzugt 100 bis 60 Gew.-% aufweisen.

- Bei der Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden feinteiligen, festen
- 5 Acrylatcopolymerisate (b11), werden die auf dem Kunststoffgebiet üblichen und bekannten Methoden der kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Copolymerisation unter Normaldruck oder Überdruck in Rührkesseln, Autoklaven, Rohrreaktoren oder Taylorreaktoren angewandt.
- 10 Beispiele geeigneter (Co)Polymerisationsverfahren für die Herstellung der Acrylatcopolymerisat (A1) werden in den Patentschriften DE-A-197 09 465, DE-C-197 09 476, DE-A-28 48 906, DE-A-195 24 182, EP-A-0 554 783, WO 95/27742, DE-A-38 41 540 oder WO 82/02387 beschrieben.
- 15 Vorteilhaft sind Taylorreaktoren, insbesondere für die Copolymerisation in Masse, Lösung oder Emulsion.

Taylorreaktoren, die der Umwandlung von Stoffen unter den Bedingungen der Taylorströmung dienen, sind bekannt. Sie bestehen in wesentlichen aus zwei

20 koaxialen konzentrisch angeordneten Zylindern, von denen der äußere feststehend ist und der innere rotiert. Als Reaktionsraum dient das Volumen, das durch den Spalt der Zylinder gebildet wird. Mit zunehmender Winkelgeschwindigkeit ω_i des Innenzylinders treten einer Reihe unterschiedlicher Strömungsformen auf, die durch eine dimensionslose Kennzahl, die sogenannte Taylor-Zahl T_a ,

25 charakterisiert sind. Die Taylor-Zahl ist zusätzlich zur Winkelgeschwindigkeit des Rührers auch noch abhängig von der kinematischen Viskosität ν des Fluids im Spalt und von den geometrischen Parametern, dem äußeren Radius des Innenzylinders r_i , dem inneren Radius des Außenzylinders r_a und der Spaltbreite d , der Differenz beider Radien, gemäß der folgenden Formel:

30

$$T_a = \omega_i r_i d \nu^{-1} (d/r_i)^{1/2} \quad (I)$$

mit $d = r_a - r_i$.

Bei niedriger Winkelgeschwindigkeit bildet sich die laminare Couette-Strömung, eine einfache Scherströmung, aus. Wird die Rotationsgeschwindigkeit des 5 Innenzyinders weiter erhöht, treten oberhalb eines kritischen Werts abwechselnd entgegengesetzt rotierende (kontrarotierende) Wirbel mit Achsen längs der Umfangsrichtung auf. Diese sogenannten Taylor-Wirbel sind rotationssymmetrisch und haben einen Durchmesser, der annähernd so groß ist wie die Spaltbreite. Zwei benachbarte Wirbel bilden ein Wirbelpaar oder eine 10 Wirbelzelle.

Dieses Verhalten beruht darauf, daß bei der Rotation des Innenzyinders mit ruhendem Außenzylinder die Fluidpartikel nahe des Innenzyinders einer stärkeren Zentrifugalkraft ausgesetzt sind als diejenigen, die weiter vom inneren 15 Zylinder entfernt sind. Dieser Unterschied der wirkenden Zentrifugalkräfte drängt die Fluidpartikel vom Innen- zum Außenzylinder. Der Zentrifugalkraft wirkt die Viskositätskraft entgegen, da bei der Bewegung der Fluidpartikel die Reibung überwunden werden muß. Nimmt die Rotationsgeschwindigkeit zu, dann nimmt auch die Zentrifugalkraft zu. Die Taylor-Wirbel entstehen, wenn die 20 Zentrifugalkraft größer als die stabilisierende Viskositätskraft wird.

Bei der Taylor-Strömung mit einem geringen axialen Strom wandert jedes Wirbelpaar durch den Spalt, wobei nur ein geringer Stoffaustausch zwischen benachbarten Wirbelpaaren auftritt. Die Vermischung innerhalb solcher 25 Wirbelpaare ist sehr hoch, wogegen die axiale Vermischung über die Paargrenzen hinaus nur sehr gering ist. Ein Wirbelpaar kann daher als gut durchmischter Rührkessel betrachtet werden. Das Strömungssystem verhält sich somit wie ein ideales Strömungsrohr, indem die Wirbelpaare mit konstanter Verweilzeit wie ideale Rührkessel durch den Spalt wandern.

- Erfindungsgemäß von Vorteil sind hierbei Taylorreaktoren mit einer äußereren Reaktorwand und einem hierin befindlichen konzentrisch oder exzentrisch angeordneten Rotor, einem Reaktorboden und einem Reaktordeckel, welche zusammen das ringspaltförmige Reaktorvolumen definieren, mindestens einer
- 5 Vorrichtung zur Zudosierung von Edukten sowie einer Vorrichtung für den Produktablauf, wobei die Reaktorwand und/oder der Rotor geometrisch derart gestaltet ist oder sind, daß auf im wesentlichen der gesamten Reaktorlänge im Reaktorvolumen die Bedingungen für die Taylorströmung erfüllt sind, d.h., daß sich der Ringspalt in Durchflußrichtung verbreitert.
- 10 In den Mischlacken (B) werden insbesondere Polyesterharze (b12) eingesetzt, die erhältlich sind durch Umsetzung von
- p1) gegebenenfalls sulfonierten Polycarbonsäuren oder deren
15 veresterungsfähigen Derivaten, gegebenenfalls zusammen mit Monocarbonsäuren,
- p2) Polyolen, gegebenenfalls zusammen mit Monoolen,
- 20 p3) gegebenenfalls weiteren modifizierenden Komponenten und
- p4) gegebenenfalls einer mit dem Reaktionsprodukt aus (p1), (p2) und gegebenenfalls (p3) reaktionsfähigen Komponente.
- 25 Als Beispiele für Polycarbonsäuren, die als Komponente (p1) eingesetzt werden können, seien aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Polycarbonsäuren genannt. Bevorzugt werden als Komponente (p1) werden aromatische und/oder aliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt.
- 30 Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure-, Isophthalsäure- oder

- Terephthalsäuremonosulfonat, Halogenphthalsäuren, wie Tetrachlor- bzw. Tetrabromphthalsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Acelainsäure, Sebacinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure, Tetrahydropthalsäure, Hexahydropthalsäure, 1,2-Cyclohexandicarbonsäure,
- 5 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylhexahydropthalsäure, Endomethylen tetrahydropthalsäure, Tricyclo-decan-Dicarbonsäure, Endoethylen hexahydropthalsäure, Camphersäure, Cyclohexanetetracarbonsäure oder Cyclobutanetracarbonsäure. Die cycloaliphatischen Polycarbonsäuren können sowohl in ihrer cis- als auch in ihrer trans-Form
- 10 sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden. Geeignet sind auch die verestungsfähigen Derivate der obengenannten Polycarbonsäuren, wie z.B. deren ein- oder mehrwertige Ester mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen oder Hydroxyalkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen. Außerdem können auch die Anhydride der obengenannten Säuren eingesetzt werden, sofern sie existieren.
- 15 Gegebenenfalls können zusammen mit den Polycarbonsäuren auch Monocarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Benzoesäure, tert.-Butylbenzoesäure, Laurinsäure, Isononansäure und Fettsäuren natürlich vorkommender Öle. Bevorzugt wird als Monocarbonsäure Isononansäure
- 20 eingesetzt.
- Geeignete Alkoholkomponenten (p2) zur Herstellung des Polyesters (A2) sind mehrwertige Alkohole, wie Ethylenglykol, Propandiole, Butandiole, Hexandiole, Hydroxypivalinsäureneopentylester, Neopentylglykol, Diethylenglykol,
- 25 Cyclohexadiol, Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropandiol, D trimethylolpropan, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Trishydroxiethylisocyanat, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, gegebenenfalls zusammen mit einwertigen Alkoholen, wie beispielsweise Butanol, Octanol, Laurylalkohol,
- 30 Cyclohexanol, tert.-Butylcyclohexanol, ethoxylierten bzw. propoxylierten Phenolen.

Als Komponente (p3) zur Herstellung der Polyester (b12) geeignet sind insbesondere Verbindungen, die eine gegenüber den funktionellen Gruppen des Polyesters reaktive Gruppe aufweisen, ausgenommen die als Komponente (p4) 5 genannten Verbindungen. Als modifizierende Komponente (p3) werden bevorzugt Polyisocyanate und/oder Diepoxyverbindungen, gegebenenfalls auch Monoisocyanate und/oder Monoepoxyverbindungen verwendet. Geeignete Komponenten (p3) sind beispielsweise in der DE-A-40 24 204 auf Seite 4, Zeilen 4 bis 9, beschrieben.

10

Als Komponente (p4) zur Herstellung der Polyesterharze (b12) geeignet sind Verbindungen, die außer einer gegenüber den funktionellen Gruppen des Polyesters (b12) reaktiven Gruppe noch eine tertiäre Aminogruppe aufweisen, beispielsweise Monoisocyanate mit mindestens einer tertiären Aminogruppe oder 15 Mercaptoverbindungen mit mindestens einer tertiären Aminogruppe. Wegen Einzelheiten wird auf die DE-A-40 24 204, Seite 4, Zeilen 10 bis 49, verwiesen.

Die Herstellung der Polyesterharze (b12) erfolgt nach den bekannten Methoden der Veresterung, wie dies beispielsweise in der DE-A-40 24 204, Seite 4, Zeilen 20 50 bis 65, beschrieben ist. Die Umsetzung erfolgt dabei üblicherweise bei Temperaturen zwischen 180 und 280°C, gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Veresterungskatalysators, wie z.B. Lithiumoctoat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat oder para-Toluolsulfonsäure.

Üblicherweise wird die Herstellung der Polyesterharze (b12) in Gegenwart 25 geringer Mengen eines geeigneten Lösemittels als Schleppmittel durchgeführt. Als Schleppmittel werden z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Xylol und (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan oder Methylcyclohexan, eingesetzt.

30

- Besonders bevorzugt werden Polyesterharze (b12) eingesetzt, die nach einem zweistufigen Verfahren hergestellt worden sind, indem zunächst ein hydroxylgruppenhaltiger Polyester mit einer OH-Zahl von 100 bis 300 mgKOH/g, einer Säurezahl von weniger als 10 mgKOH/g und einem zahlenmittleren
- 5 Molekulargewicht Mn von 500 bis 2000 Dalton hergestellt wird, der dann in einer zweiten Stufe mit Carbonsäureanhydriden zu dem gewünschten Polyesterharz (b12) umgesetzt wird. Die Menge an Carbonsäureanhydriden wird dabei so gewählt, daß der erhaltene Polyesterharz (b12) die gewünschte Säurezahl aufweist. Für diese Umsetzung sind alle üblicherweise eingesetzten
- 10 Säureanhydride, wie z.B. Hexahydrophthalsäureanhydrid, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Camphersäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid und Gemische dieser und/oder anderer Anhydride und insbesondere Anhydride aromatischer Polycarbonsäuren, wie Trimellithsäureanhydrid, geeignet.
- 15 Es ist gegebenenfalls möglich, daß das Acrylatcopolymersat (b12) zumindest teilweise in Gegenwart des Polyesterharzes (b12) hergestellt worden ist. Vorteilhafterweise werden in diesem Fall mindestens 20 Gew.-% und besonders vorteilhafterweise 40 bis 80 Gew.-% des Acrylatcopolymersats (b11) in
- 20 Gegenwart des Polyesterharzes (b12) hergestellt. Die gegebenenfalls restlich vorhandene Menge des Acrylatcopolymersats (b11) dem Mischlack (B) anschließend zugegeben. Dabei ist es möglich, daß dieses bereits polymerisierte Harz die gleiche Monomerzusammensetzung aufweist wie das in Gegenwart des Polyesterharzes (b12) aufgebaute Acrylatcopolymersat
- 25 (b11). Es kann aber auch ein hydroxylgruppenhaltiges Acrylatcopolymersat (b11) mit einer unterschiedlichen Monomerzusammensetzung zugefügt werden. Außerdem ist es möglich, eine Mischung verschiedener Acrylatcopolymersat (b11) und/oder Polyesterharze (b12) zuzufügen, wobei gegebenenfalls ein Harz die gleiche Monomerzusammensetzung aufweist wie das in Gegenwart des
- 30 Polyesterharzes (b12) aufgebaute Acrylatcopolymersat (b11).

Geeignete hydroxyl- und säuregruppenhaltige erfindungsgemäß zu verwendende Polyurethanharze (b13) werden beispielsweise in den folgenden Schriften beschriebenen: EP-A-0 355 433, DE-A-35 45 618, DE-A-38 13 866. DE-A-32 10 051, DE-A-26 24 442, DE-A-37 39 332, US-A-4,719,132, EP-A-0 089 497, 5 US-A-4,558,090, US-A-4,489,135, DE-A-36 28 124, EP-A-0 158 099, DE-A-29 26 584, EP-A-0 195 931, DE-A-33 21 180 und DE-A-40 05 961.

In dem Mischlack (B) werden insbesondere Polyurethanharze (b13) eingesetzt, die durch Umsetzung von isocyanatgruppenhaltigen Präpolymeren mit gegenüber 10 Isocyanatgruppen reaktiven Verbindungen herstellbar sind.

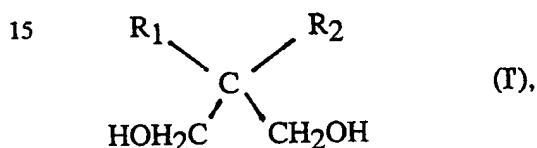
Die Herstellung von isocyanatgruppenhaltigen Präpolymeren kann durch Reaktion von Polyolen mit einer Hydroxylzahl von 10 bis 1800, bevorzugt 50 bis 1500 mg KOH/g, mit überschüssigen Polyisocyanaten bei Temperaturen von bis 15 zu 150°C, bevorzugt 50 bis 130°C, in organischen Lösemitteln, die nicht mit Isocyanaten reagieren können, erfolgen. Das Äquivalentverhältnis von NCO- zu OH-Gruppen liegt zwischen 2,0 : 1,0 und > 1,0 : 1,0, bevorzugt zwischen 1,4 : 1 und 1,1 : 1.

20 Die zur Herstellung des Präpolymeren eingesetzten Polyole können niedermolekular und/oder hochmolekular sein und reaktionsträge anionische bzw. zur Anionenbildung befähigte Gruppen enthalten. Es können auch niedermolekulare Polyole mit einem Molekulargewicht von 60 bis zu 400 Dalton, zur Herstellung der isocyanatgruppenhaltigen Präpolymere mitverwendet werden. 25 Es werden dabei Mengen von bis zu 30 Gew.-% der gesamten Polyol-Bestandteile, bevorzugt etwa 2 bis 20 Gew.-%, eingesetzt.

Um ein NCO-Präpolymeres hoher Flexibilität zu erhalten, sollte ein hoher Anteil eines überwiegend linearen Polyols mit einer bevorzugten OH-Zahl von 30 bis 30 150 mg KOH/g zugesetzt werden. Bis zu 97 Gew.-% des gesamten Polyols können aus gesättigten und ungesättigten Polyester- und/oder Polyethern mit

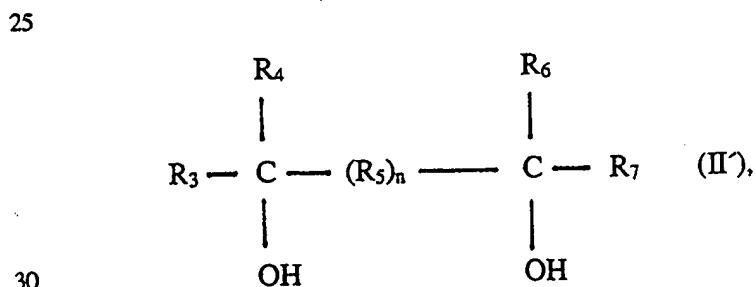
- einer zahlenmittleren Molekulargewicht Mn von 400 bis 5000 Dalton bestehen.
 Die ausgewählten Polyetherdiole sollen keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten Polymere in Wasser anquellen. Polyesterdiole werden durch Veresterung von organischen
 5 Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit organischen Diolen hergestellt oder leiten sich von einer Hydroxycarbonsäure oder einem Lacton ab. Um verzweigte Polyesterpolyole herzustellen, können in geringem Umfang Polyole oder Polycarbonsäuren mit einer höheren Wertigkeit eingesetzt werden.
 10 Bevorzugt besteht die zur Herstellung der Polyurethanharze eingesetzte Alkoholkomponente zumindest zu einem gewissen Anteil aus

u₁) mindestens einem Diol der Formel (I)



in der R₁ und R₂ jeweils einen gleichen oder verschiedenen Rest
 20 darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, einen Arylrest oder einen cycloaliphatischen Rest stehen, mit der Maßgabe, daß R₁ und/oder R₂ nicht Methyl sein darf, und/oder

u₂) mindestens einem Diol der Formel (II)



in der R₃, R₄, R₆ und R₇ jeweils gleiche oder verschiedene Reste darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Cycloalkylrest oder einen Arylrest stehen und R₅ einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Arylrest oder einen ungesättigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen darstellt, und n entweder 0 oder 1 ist.

Als Diole (u₁) sind alle Propandiole der Formel (I) geeignet, bei denen entweder R₁ oder R₂ oder R₁ und R₂ nicht gleich Methyl ist, wie beispielsweise
10 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-methylpropandiol-1,3,
2-Phenyl-2-methylpropan-diol-1,3, 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3,
2-Di-tert.-butylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-propylpropandiol-1,3,
1-Dihydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]heptan, 2,2-Diethylpro-pandiol-1,3, 2,2-Di-
propylpropandiol-1,3, 2-Cyclo-hexyl-2-methylpropandiol-1,3 und andere.

15 Als Diole (u₂) (Formel (II)) können beispielsweise 2,5-Dimethyl-hexandiol-2,5, 2,5-Diethylhexandiol-2,5, 2-Ethyl-5-methylhexandiol-2,5, 2,4-Dimethyl-pentandiol-2,4, 2,3-Dimethylbutandiol-2,3, 1,4-(2'-Hydroxypropyl)-benzol und 1,3-(2'-Hydroxypropyl)-benzol eingesetzt werden.

20 Bevorzugt werden als Diole (u₁) 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3 und 2-Phenyl-2-ethyl-propandiol-1,3 und als Komponente (u₂) 2,3-Dimethyl-butandiol-2,3 sowie 2,5-Dimethylhexandiol-2,5 eingesetzt. Besonders bevorzugt werden als Komponente 25 (a₁) 2-Butyl-2-ethyl-propandiol-1,3 sowie 2-Phenyl-2-ethylpropandiol-1,3 und als Komponente (u₂) 2,5-Dimethylhexandiol-2,5 eingesetzt.

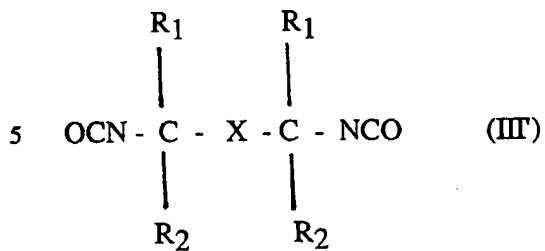
Die Diole (u₁) und/oder (u₂) werden üblicherweise in einer Menge von 0,5 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 7 Gew.-% eingesetzt, jeweils bezogen auf das

Gesamtgewicht der zur Herstellung der Polyurethanharze (A3) eingesetzten Aufbaukomponenten.

Als typische multifunktionelle Isocyanate zur Herstellung der Polyurethanharze
5 (b13) werden aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül verwendet. Bevorzugt werden die Isomeren oder Isomerengemische von organischen Diisocyanaten. Aufgrund ihrer guten Beständigkeit gegenüber ultraviolettem Licht ergeben (cyclo)aliphatische Diisocyanate Produkte mit geringer Vergilbungsneigung. Die
10 zur Bildung des Präpolymeren gebrauchte Polyisocyanat-Komponente kann auch einen Anteil höherwertiger Polyisocyanate enthalten, vorausgesetzt dadurch wird keine Gelbildung verursacht. Als Triisocyanate haben sich Produkte bewährt, die durch Trimerisation oder Oligomerisation von Diisocyanaten oder durch Reaktion von Diisocyanaten mit polyfunktionellen OH- oder NH-Gruppen enthaltenden
15 Verbindungen entstehen. Die mittlere Funktionalität kann gegebenenfalls durch Zusatz von Monoisocyanaten gesenkt werden.

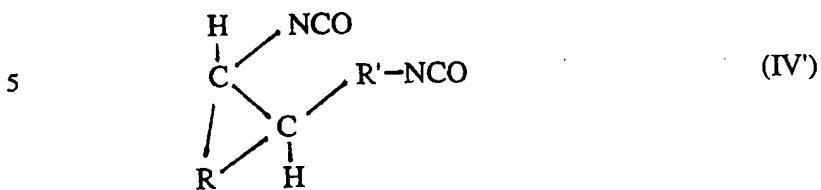
Als Beispiele für einsetzbare Polyisocyanate werden Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Bisphenylendiisocyanat, Naphtylendi-
20 isocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Cyclobutandiisocyanat Cyclopentylendiisocyanat, Cyclohexylendiisocyanat, Methylcyclohexylendiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Ethylendiisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentame-
thylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat,
25 Ethylethylendiisocyanat und Trimethylhexandiisocyanat genannt.

Zur Herstellung festkörperreicher Polyurethanharzlösungen (b13) werden insbesondere Diisocyanate der allgemeinen Formel (III)



eingesetzt, wobei X für einen zweiwertigen, aromatischen Kohlenwasserstoffrest,
 10 vorzugsweise für einen ggf. Halogen-, Methyl- oder Methoxy-substituierten Na-
 phthylen-, Diphenylen- oder 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylenrest, besonders bevorzugt
 für einen 1,3-Phenylenrest und R₁ und R₂ für einen Alkylrest mit 1 - 4
 C-Atomen, bevorzugt für einen Methylrest, stehen. Diisocyanate der Formel (III)
 sind bekannt (ihre Herstellung wird beispielsweise in der EP-A-101 832,
 15 US-A-3,290,350, US-A-4,130,577 und der US-A-4,439,616 beschrieben) und
 zum Teil im Handel erhältlich (1,3-Bis-(2-isocyanatoprop-2-yl)-benzol wird
 beispielsweise von der American Cyanimid Company unter dem Handelsnamen
 TMXDI (META)® verkauft).

Weiterhin bevorzugt als Polyisocyanatkomponente sind Diisocyanate der Formel (IV'):



mit: R für einen zweiwertigen Alkyl- oder Aralkylrest mit 3 bis 20
10 Kohlenstoffatomen und
R' für einen zweiwertigen Alkyl- oder Aralkylrest mit 1 bis 20
Kohlenstoffatomen;

Insbesondere 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan.

15 Polyurethane sind im allgemeinen nicht mit Wasser verträglich, wenn nicht bei ihrer Synthese spezielle Bestandteile eingebaut und/oder besondere Herstellungs-schritte vorgenommen werden. So können zur Herstellung der Polyurethanharze (b13) Verbindungen verwendet werden, die zwei mit Isocyanatgruppen reagierende H-aktive Gruppen und mindestens eine Gruppe enthalten, die die 20 Wasserdispergierbarkeit gewährleistet. Geeignete Gruppen dieser Art sind die vorstehend beschriebenen nichtionische Gruppen (iii) (z. B. Polyether), die vorstehend beschriebenen anionischen Gruppen (ii), Gemische dieser beiden Gruppen oder die vorstehend beschriebenen kationischen Gruppen (i).

25 So kann eine so große Säurezahl in das Polyurethanharz (b13) eingebaut werden, daß das neutralisierte Produkt stabil in Wasser zu dispergieren ist. Hierzu dienen Verbindungen, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe (ii) enthalten.
30 Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen. Gruppen (ii),

die zur Anionenbildung befähigt sind, sind Carboxyl-, Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen. Vorzugsweise werden Alkansäuren mit zwei Substituenten am alphha-ständigen Kohlenstoffatom eingesetzt. Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder eine Alkyloolgruppe sein. Diese 5 Polyole haben wenigstens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben zwei bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Das Carboxylgruppen (ii) enthaltene Polyol kann 3 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, des gesamten Polyolbestandteiles im NCO-Präpolymeren ausmachen.

10

Die durch die Carboxylgruppenneutralisation in Salzform verfügbare Menge an ionisierbaren Carboxylgruppen (ii) beträgt im allgemeinen wenigstens 0,4 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 0,7 Gew.-%, bezogen auf den Feststoff. Die obere Grenze beträgt etwa 12 Gew.-%. Die Menge an Dihydroxyalkansäuren im 15 unneutralisierten Präpolymer ergibt eine Säurezahl von wenigstens 5 mg KOH/g, vorzugsweise wenigstens 10 mg KOH/g. Bei sehr niedrigen Säurezahlen sind im allgemeinen weitere Maßnahmen zur Erzielung der Wasserdispersierbarkeit erforderlich. Die obere Grenze der Säurezahl liegt bei 150 mg KOH/g, vorzugsweise bei 40 mg KOH/g, bezogen auf den Feststoff. Bevorzugt liegt die 20 Säurezahl im Bereich von 20 bis 40 mg KOH/g.

Die Isocyanatgruppen des isocyanatgruppenhaltigen Präpolymers werden mit einem Modifizierungsmittel oder Kettenverlängerungsmittel umgesetzt. Das Modifizierungsmittel wird dabei vorzugsweise in einer solchen Menge 25 zugegeben, daß es zu Kettenverlängerungen und damit zu Molekulargewichtserhöhungen kommt. Als Modifizierungsmittel werden vorzugsweise organische Verbindungen, die Hydroxyl- und/oder sekundäre und/oder primäre Aminogruppen enthalten, insbesondere di-, tri- und/oder höherfunktionelle Polyamine und/oder Polyole, eingesetzt. Als Beispiele für 30 einsetzbare Polyamine werden Ethylendiamin, Trimethylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Hexamethylendiamin oder

Diethylentriamin genannt. Als Beispiele für einsetzbare Polyole werden Trimethylolpropan, 1,3,4-Butantriol, Glycerin, Erythrit, Mesoerythrit, Arabit, Adonit usw. genannt. Bevorzugt wird Trimethylolpropan eingesetzt.

- 5 Zur Herstellung des Polyurethanharzes (b13) wird bevorzugt zunächst ein Isocyanatgruppen aufweisendes Präpolymer hergestellt, aus dem dann durch weitere Umsetzung, bevorzugt Kettenverlängerung, das gewünschte Polyurethanharz (b13) hergestellt wird. Die Umsetzung der Komponenten erfolgt dabei nach den gut bekannten Verfahren der organischen Chemie (vgl. z.B. 10 Kunststoff-Handbuch, Band 7: Polyurethane, herausgegeben von Dr. Y. Oertel, Carl Hanser Verlag, München, Wien 1983). Beispiele für die Herstellung der Präpolymeren sind in der DE-A-26 24 442 und der DE-A-32 10 051 beschrieben. Die Herstellung der Polyurethanharze (b13) kann nach den bekannten Verfahren 15 erfolgen (z.B. Acetonverfahren).
- 15 Die Umsetzung der Komponenten erfolgt bevorzugt in Ethoxyethylpropionat (EEP) als Lösemittel. Die Menge an EEP kann dabei in weiten Grenzen variieren und sollte zur Bildung einer Präpolymerlösung mit geeigneter Viskosität ausreichen. Im allgemeinen werden bis zu 70 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 50 20 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 20 Gew.-% Lösemittel, bezogen auf den Festkörper, eingesetzt. So kann die Umsetzung beispielsweise ganz besonders bevorzugt bei einem Lösemittelgehalt von 10 - 15 Gew.-% EEP, bezogen auf den Festkörper, durchgeführt werden.
- 25 Die Umsetzung der Komponenten kann gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, wie Organozinnverbindungen und/oder tertiären Aminen, erfolgen.
- 30 Zur Herstellung der Präpolymeren werden die Mengen der Komponenten so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis von NCO- zu OH-Gruppen zwischen 2,0 : 1,0 und > 1,0 : 1,0, bevorzugt zwischen 1,4 : 1 und 1,1 : 1, liegt.

Das NCO-Präpolymer enthält wenigstens etwa 0,5 Gew.-% Isocyanatgruppen, vorzugsweise wenigstens 1 Gew.-% NCO, bezogen auf den Feststoff. Die obere Grenze liegt bei etwa 15 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 5 Gew.-% NCO.

5

Die erfindungsgemäß zu verwendenden wasserlöslichen oder -dispergierbaren, feinteiligen, festen Bindemittel (b1) können einzeln oder als Gemisch vorliegen.

Wenn Sie im Gemisch verwendet werden sollen, ist darauf zu achten, daß keine 10 feinteiligen, festen Bindemittel (b1), welche funktionelle Gruppen (i) enthalten, mit feinteiligen, festen Bindemitteln (b1), welche funktionelle Gruppen (ii) enthalten, kombiniert werden, weil dies zur Bildung unlöslicher Polyelektrolytkomplexe führen kann.

15 Darüber hinaus können die feinteiligen, festen Bindemittel (b1) noch die nachstehend beschriebenen Bindemittel (a1) enthalten, welche als solche nicht in Wasser löslich oder dispergierbar sind, welche sich aber in der Gegenwart der wasserlöslichen oder dispergierbaren Bindemittel (b1) in Wasser dispergieren lassen. Beispiele geeigneter nicht wasserlöslicher oder -dispergierbarer 20 Bindemittel (a1) entstammen den vorstehend beschriebenen Oligomer- und/oder Polymerklassen, nur daß sie keine oder nur so wenige hydrophile funktionelle Gruppen (i), (ii) oder (iii) enthalten, daß keine Wasserlöslichkeit oder -dispergierbarkeit resultiert.

25 Wenn bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe die Vermischung der Bestandteile, insbesondere der Module (I), (II) und (III) durch manuelles Rühren erfolgen soll, ist es für den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff von Vorteil, wenn die feinteiligen, festen Bindemittel (b1) so ausgewählt werden, daß ihre 30 50 %ige Lösung in Ethoxyethylpropionat bei 23°C eine Viskosität von ≤ 10 dPas aufweist. Sofern eine maschinelle Vermischung erfolgen soll, können

höherviskose Bindemittel (b1) verwendet werden, deren 50 %ige Lösung in Ethoxyethylpropionat bei 23°C eine Viskosität von ≤ 100 dPas aufweist. Die Viskosität wird nach oben lediglich durch die Leistungsfähigkeit der Mischaggregate begrenzt.

5

Die Teilchengröße der feinteiligen, festen Bindemittel (b1) ist nicht kritisch. Wesentlich ist, daß die Teilchengröße nicht so klein eingestellt wird, daß die Partikel zum Agglomerieren neigen und/oder lungengängig werden, oder so groß, daß die Wiederauflösung oder die Redispergierung be- oder verhindert wird.

10 Erfnungsgemäß sind Teilchengrößen von 5 bis 500 μm von Vorteil.

15

Die Herstellung der feinteiligen, festen Bindemittel (b1) weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt, wie vorstehend beschrieben, nach den üblichen und bekannten Methoden der Polymerisation in Masse, Lösung oder

20

Emulsion oder durch Suspensions- oder Fällungspolymerisation und Trocknen der resultierenden Bindemittel (b1) mit Hilfe üblicher und bekannter Verfahren und Vorrichtungen und unter Bedingungen, welche die Bildung feinteiliger, fester Produkte sicherstellt. Beispiele geeigneter Trocknungsmethoden sind die Sprühtröcknung, die Gefriertrocknung, die Ausfällung aus der Lösung, der Emulsion oder der Suspension.

25

Die feinteiligen, festen Bindemittel (b1) können indes auch in der Form einer Pulverslurry vorliegen, welche durch die genannten Trocknungsmethoden getrocknet wird. Hierbei können die nachstehend beschriebenen gegebenenfalls vorhandenen Bestandteile in den Pulverslurry-Partikeln enthalten sein. Pulverslurries und ihre Herstellung sind üblich und bekannt und werden beispielsweise in den Patentschriften EP-A-0 652 264, US-A-4,268,542, DE-A-196 13 547 oder die DE-A-195 18 392 beschrieben.

30

In vielen Fällen ist es von Vorteil, die Bindemittel (b1) nach ihrer Herstellung durch Zugabe wässriger Medien (C), welche mindestens eines der vorstehend

beschriebenen Neutralisationsmittel enthalten, in eine Sekundärdispersion zu überführen, welche dann getrocknet wird. Es ist indes auch möglich, die Bindemittel (b1) vor der Zugabe der wässrige Medien (C) mit mindestens einem der vorstehend beschriebenen Neutralisationsmittel zu neutralisieren und dann in 5 eine Sekundärdispersion zu überführen.

Bei der Polymerisation in Lösung werden Lösemittel verwendet, welche die Trocknung nicht behindern, sondern sich leicht aus den Bindemitteln (b1) entfernen lassen. Vorzugsweise werden Lösemittel mit einem vergleichsweise 10 hohem Dampfdruck verwendet. Gleiches gilt für die Cosolventien, welche gegebenenfalls bei der Emulsions-, der Suspensions- oder der Fällungspolymerisation oder zur Herstellung der Sekundärdispersionen verwendet werden, oder die Nichtlösemittel, welche für das Ausfällen verwendet werden.

15 Neben den Bindemitteln (b1) kann der Mischlack (B) als Bestandteil (b2) lack- übliche Pigmente und/oder Füllstoffe enthalten. Dabei können sowohl die in wässrigen Beschichtungsmitteln üblichen Pigmente und Füllstoffe, die mit Wasser nicht reagieren bzw. sich in Wasser nicht lösen, als auch die üblicherweise in konventionellen Beschichtungsmitteln angewandten Pigmente und Füllstoffe ein- 20 gesetzt werden. Die Pigmente und Füllstoffe können aus anorganischen oder organischen Verbindungen bestehen und können effekt- und/oder farbgebend sein. Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff gewährleistet daher aufgrund dieser Vielzahl geeigneter Pigmente und Füllstoffe eine universelle Einsatzbreite der Beschichtungsstoffe und ermöglicht die Realisierung einer Vielzahl von 25 Farbtönen und optischer Effekte.

Als Effektpigmente (b2) können Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183 chromatierte Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen sowie nicht metallische Effektpigmente, wie 30 zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, eingesetzt werden. Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente sind Titandioxid, Eisenoxide,

- Sicotransgelb und Ruß. Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente sind Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange und Heliogengrün. Beispiele für geeignete Füllstoffe sind Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder
- 5 Magnesiumhydroxid, Nanopartikel oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl.

- Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel kann desweiteren Vernetzungsmittel (b3) enthalten; wesentlich ist, daß die Vernetzungsmittel (b3) die Lagerstabilität
- 10 des Mischlacks (B), etwa durch vorzeitige Vernetzung, nicht nachteilig beeinflussen. Der Fachmann kann deshalb die geeigneten Kombinationen von Vernetzungsmitteln (b3) einerseits und Bindemitteln (b1) andererseits in einfacher Weise auswählen.
- 15 Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (b3) sind blockierte Di- und/oder Polyisocyanate.

- Beispiele geeigneter Di- und/oder Polyisocyanate sind organische Polyisocyanate, insbesondere sogenannte Lackpolyisocyanate, mit aliphatisch, cycloaliphatisch,
- 20 araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000 und – sofern das manuelle Vermischen der Komponenten (I), (II) und (III) vorgesehen ist – insbesondere 1000 bis 2000 mPas (bei 23°C) eingesetzt. Gegebenenfalls können
- 25 den Polyisocyanaten noch geringe Mengen organisches Lösemittel, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf reines Polyisocyanat, zugegeben werden, um so die Einarbeitbarkeit des Isocyanates zu verbessern und gegebenenfalls die Viskosität des Polyisocyanats auf einen Wert innerhalb der obengenannten Bereiche abzusenken. Als Zusatzmittel geeignete Lösemittel die Polyisocyanate sind
- 30 beispielsweise Ethoxyethylpropionat, Amylmethylketon oder Butylacetat.

Außerdem können die Polyisocyanate in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder hydrophob modifiziert sein.

Beispiele für geeignete Polyisocyanate sind beispielsweise in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70, und von W. Siefken, Liebigs Annalen der Chemie, Band 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben. Beispielsweise geeignet sind die bei der Beschreibung der Polyurethanharze (b13) genannten Isocyanate und/oder isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Polyisocyanaten hergestellt werden können und die bevorzugt niederviskos sind.

Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindon-, Urethan-, Harnstoff- und/oder Uretdiongruppen aufweisende Polyisocyanate. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten. Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat, dimerisiertes und trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben werden, 1,8-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-octan, 1,7-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-heptan oder 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatopropyl)cyclohexan oder Mischungen aus diesen Polyisocyanaten eingesetzt.

Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Uretdion- und/oder Isocyanuratgruppen und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, wie sie durch katalytische

Oligomerisierung von Hexamethylendiisocyanat unter Verwendung von geeigneten Katalysatoren entstehen, eingesetzt. Der Polyisocyanatbestandteil kann im übrigen auch aus beliebigen Gemischen der beispielhaft genannten freien Polyisocyanate bestehen.

5

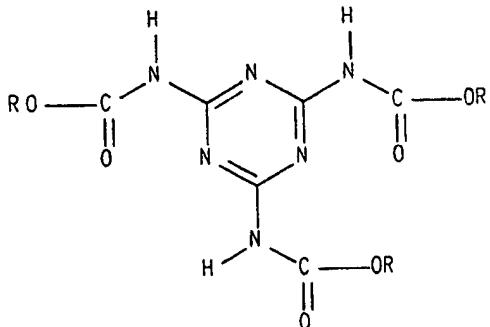
Beispiele für geeignete Blockierungsmittel sind aliphatische, cycloaliphatische oder araliphatische Monoalkohole wie Methyl-, Butyl-, Octyl-, Laurylalkohol, Cyclohexanol oder Phenylcarbinol; Hydroxylamine wie Ethanolamin; Oxime wie Methylethylketonoxim, Acetonoxim oder Cyclohexanonoxim; Amine wie Dibutylamin oder Diisopropylamin; CH-acide Verbindungen wie Malonsäurediester oder Acetessigsäureethylester; Heterocyclen wie Dimethylpyrazol; und/oder Lactame wie epsilon-Caprolactam.

15

Weitere Beispiele für geeignete Vernetzungsmittel (b3) sind Polyepoxide (b3), insbesondere alle bekannten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Polyepoxide, beispielsweise auf Basis Bisphenol-A oder Bisphenol-F. Als Polyepoxide (b3) geeignet sind beispielsweise auch die im Handel unter den Bezeichnungen Epikote® der Firma Shell, Denacol® der Firma Nagase Chemicals Ltd., Japan, erhältlichen Polyepoxide, wie z.B. Denacol EX-411 (Pentaerythritpolyglycidylether), Denacol EX-321 (Trimethylolpropanpolyglycidylether), Denacol EX-512 (Polyglycerol-polyglycidylether) und Denacol EX-521 (Polyglycerolpolyglycidylether).

25

Als Vernetzungsmittel (b3) können auch Tris(alkoxycarbonylamino)triazine der Formel



eingesetzt werden.

5

Beispiele geeigneter Tris(alkoxycarbonylamino)triazine (b3) werden in den Patentschriften US-A-4,939,213, US-A-5,084,541 oder der EP-A-0 624 577 beschrieben. Insbesondere werden die Tris(methoxy-, Tris(butoxy- und/oder Tris(2-ethylhexoxycarbonylamino)triazine verwendet.

10

Von Vorteil sind die Methyl-Butyl-Mischester, die Butyl-2-Ethylhexyl-Mischester und die Butylester. Diese haben gegenüber dem reinen Methylester den Vorzug der besseren Löslichkeit in Polymerschmelzen und neigen auch weniger zum Auskristallisieren.

15

Insbesondere sind Aminoplastharze, beispielsweise Melaminharze, als Vernetzungsmittel (b3) verwendbar. Hierbei kann jedes für transparente Decklacke oder Klarlacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen verwendet werden. Insbesondere kommen die üblichen und bekannten Aminoplastharze in Betracht, deren Methylol- und/oder Methoxymethylgruppen z. T. mittels Carbamat- oder Allophanatgruppen defunktionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US-A-4 710 542 und EP-B-0 245 700 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology

20

25

Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben. Überdies können die Aminoplastharze auch als Bindemittel (a1) in der Basisfarbe (A) verwendet werden.

- 5 Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (b3) sind beta-Hydroxyalkylamide wie N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)adipamid oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-adipamid.

- Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (b3) sind Siloxane, insbesondere
10 Siloxane mit mindestens einer Trialkoxy- oder Dialkoxysilangruppe.

- Desweiteren kann der Mischlack (B) Hilfs- und/oder Zusatzstoffe (b4) wie UV-Absorber; Radikalfänger; Katalysatoren für die Vernetzung, insbesondere metallorganische Verbindungen, vorzugsweise Zinn und/oder wismutorganische
15 Verbindungen oder tertiäre Amine; Slipadditive; Polymerisationsinhibitoren; Entschäumer; Haftvermittler; Verlaufsmittel oder filmbildende Hilfsmittel, z.B. Cellulose-Derivate; oder andere in Beschichtungsstoffen üblicherweise eingesetzten Additive enthalten.

- 20 Insbesondere kann als Hilfs- und Zusatzstoff (b4) mindestens ein rheologiesteuerndes Additiv verwendet werden. Beispiele geeigneter rheologiesteuender Additive (b4) sind die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 008 127 offenbart
25 sind; anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon,
30 Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder

Polyacrylate. Bevorzugt werden als rheologiesteuernde Additive (b4) Polyurethane und/oder Schichtsilikate eingesetzt.

Ferner kann der Mischlack (B) Bestandteile (b5) enthalten, welche mit 5 aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung, härtbar sind. Dies bietet den Vorteil, daß die erfahrungsgemäßen Beschichtungsstoffe sowohl thermisch härtbar als auch strahlenhärtbar sind.

Als Bestandteile (b5) kommen grundsätzlich alle mit aktinischer Strahlung, 10 insbesondere UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung, härtbaren niedermolekularen, oligomeren und polymeren Verbindungen in Betracht, wie sie üblicherweise auf dem Gebiet der UV-härtbaren oder mit Elektronenstrahlung härtbaren Beschichtungsmittel verwendet werden. Diese strahlenhärtbaren Beschichtungsmittel enthalten üblicherweise mindestens ein, bevorzugt mehrere 15 strahlenhärtbare Bindemittel, insbesondere auf Basis ethylenisch ungesättigter Präpolymerer und/oder ethylenisch ungesättigter Oligomerer, gegebenenfalls einen oder mehrere Reaktivverdünner sowie gegebenenfalls einen oder mehrere Photoinitiatoren.

- 20 Vorteilhafterweise werden die strahlenhärtbaren Bindemittel als Bestandteile (b5) verwendet. Beispiele geeigneter strahlenhärtbarer Bindemittel (b5) sind (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden 25 Methacrylate. Bevorzugt werden Bindemittel (b5) eingesetzt, die frei von aromatischen Struktureinheiten sind. Bevorzugt werden daher Urethan(meth)acrylate und/oder Polyester(meth)acrylate, besonders bevorzugt aliphatische Urethanacrylate, eingesetzt.
- 30 Der weitere wesentliche Bestandteil des erfahrungsgemäßen Beschichtungsstoffs ist mindestens einer Basisfarbe (A).

Die erfindungsgemäß zu verwendende Basisfarbe (A) wiederum ist der wesentliche Bestandteile des erfindungsgemäß zu verwendenden Farb- und/oder Effektmoduls.

5

Die erfindungsgemäß zu verwendende Basisfarbe (A) enthält mindestens ein gegebenenfalls in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel. (a1). Wird ein Bindemittel (a1) verwendet, welches als solches nicht in Wasser löslich oder dispergierbar ist, muß es zumindest in der Gegenwart der vorstehend beschriebenen in Wasser löslichen oder dispergierbaren Bindemittel (b1) dispergierbar sein. Beispiele geeigneter nicht in Wasser löslicher oder dispergierbarer Bindemittel (a1) entstammen den vorstehend bei den Bindemitteln (b1) beschriebenen Oligomer- und/oder Polymerklassen, nur daß sie keine oder nur so wenige hydrophile funktionelle Gruppen (i), (ii) oder (iii) enthalten, daß 10 keine Wasserlöslichkeit oder -dispergierbarkeit resultiert.

15

Erfindungsgemäß sind indes in Wasser lösliche oder dispergierbare Bindemittel (a1) von Vorteil und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet. Beispiele geeigneter in Wasser löslicher oder dispergierbarer Bindemittel (a1) sind die vorstehend beschriebenen Bindemittel (b1). Hierbei kann die Basisfarbe (A) 20 Bindemittel (a1) enthalten, welche von den Bindemitteln (b1) verschieden sind. Wesentlich ist hierbei, die Bindemittel (b1) und (a1) so auszuwählen, daß in dem entsprechenden erfundungsgemäßen Beschichtungsstoff keine Entmischung aufgrund von Polymerunverträglichkeit resultiert. Es kann sich indes um die gleichen Bindemittel handeln (a1 = b1). Welche Variante im Einzelfall bevorzugt 25 wird, richtet sich nach dem gewünschten Eigenschaftsprofil des erfundungsgemäßen Beschichtungsstoffs.

Erfindungsgemäß sind solche Bindemittel (a1) vorteilhaft, welche in den nachstehend beschriebenen Reaktivverdtinnern hergestellt worden sind.

30

Desweiteren enthält die erfindungsgemäß zu verwendende Basisfarbe (A) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment (a2).

Beispiele geeigneter Pigmente (a2) sind die vorstehen beschriebenen Pigmente
5 (b2). Hierbei kann die Basisfarbe (A) Pigmente (a2) enthalten, welche von den Pigmenten (b2) verschieden sind. Beispielsweise können die farbgebenden Pigmente (b2) in Mischlack (B) und die effektgebenden Pigmente (a2) in der Basisfarbe (A) vorhanden sein. Es kann sich indes auch um die gleichen Pigmente handeln (a2 = b2).

10 Außerdem enthält die erfindungsgemäß zu verwendende Basisfarbe (A) mindestens ein mit wassermischbares organisches Lösemittel (a3).

Beispiele geeigneter wassermischbarer organischer Lösemittel (a3) sind Ester,
15 Ketone wie Aceton oder Methylisobutylketon, Ketoester, Glykolether wie Ethylen-, Propylen- oder Butylenglykolether, Glykolester wie Ethylen-, Propylen- oder Butylenglykolester oder Glykoletherester wie Ethoxyethylpropionat oder Amide wie N-Methylpyrrolidon oder N,N-Dimethylacetamid.

20 Weitere Beispiele geeigneter wassermischbarer organischer Lösemittel (a3) sind sogenannte Reaktiverdünner, welche an der Reaktion mit den Vernetzungsmitteln (a5) und/oder (b2) teilnehmen können.

Beispiele geeigneter thermisch vernetzbarer Reaktiverdünner (a3) sind
25 verzweigte, cyclische und/oder acyclische C₉-C₁₆-Alkane, die mit mindestens zwei Hydroxylgruppen funktionalisiert sind, vorzugsweise Dialkyloctandiole, insbesondere die stellungsisomeren Diethyoctandiole.

Weitere Beispiele geeigneter thermisch vernetzbarer Reaktiverdünner (a3) sind
30 oligomere Polyole, welche aus oligomeren Zwischenprodukten, die durch Metathesereaktionen von acyclischen Monoolefinen und cyclischen Monoolefinen

gewonnen werden, durch Hydroformylierung und anschließender Hydrierung erhältlich sind; Beispiele geeigneter cyclischer Monoolefine sind Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloocten, Cyclohepten, Norbonen oder 7-Oxanorbonen; Beispiele geeigneter acyclischer Monoolefine sind in 5 Kohlenwasserstoffgemischen enthalten, die in der Erdölverarbeitung durch Cracken erhalten werden (C_5 -Schnitt); Beispiele geeigneter, erfundungsgemäß zu verwendender oligomerer Polyole weisen eine Hydroxylzahl (OHZ) von 200 bis 450, ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 400 bis 1000 und ein massenmittleres Molekulargewicht M_w von 600 bis 1100 auf;

10 Weitere Beispiele geeigneter thermisch vernetzbarer Reaktivverdünnner (a3) sind hyperverzweigte Verbindungen mit einer tetrafunktionellen Zentralgruppe, abgeleitet von D trimethylolpropan, Diglycerin, D trimethylolethan, Pentaerythrit, Tetrakis(2-hydroxyethyl)methan, Tetrakis(3-hydroxypropyl)methan oder 2,2-Bis-15 hydroxymethyl-butandiol-(1,4) (Homopentaerythrit). Die Herstellung dieser Reaktivverdünnner kann nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung hyperverzweigter und dendrimer Verbindungen erfolgen. Geeignete Synthesemethoden werden beispielsweise in den Patentschriften WO 93/17060 oder WO 96/12754 oder in dem Buch von G. R. Newkome, C. N. Moorefield und 20 F. Vögtle, "Dendritic Molecules, Concepts, Syntheses, Perspectives", VCH, Weinheim, New York, 1996, beschrieben.

Weitere Beispiele geeigneter Reaktivverdünnner (a3) sind Polycarbonatdiole, Polyesterpolyole, Poly(meth)acrylatdiole oder hydroxylgruppenhaltige 25 Polyadditionsprodukte.

Beispiele geeigneter reaktiver Lösemittel (a3) sind Butylglykol, 2-Methoxypropanol, n-Butanol, Methoxybutanol, n-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, 30 Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethyl-ether, Diethylenglykoldiethylether,

Diethylenglykolmo-nobutylether, Trimethylolpropan, 2-Hydroxypropionsäure-ethylester oder 3-Methyl-3-methoxybutanol sowie Derivate auf Basis von Propylenglykol, z.B. Ethoxyethylpropionat, Isopropoxypropanol oder Methoxypropylacetat genannt.

5

Die erfindungsgemäß zu verwendende Basisfarbe (A) kann desweiteren mindestens ein Vernetzungsmittel (a5) enthalten. Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (a5) sind vorstehend beschriebenen Vernetzungsmittel (b2). Hierbei können in der Basisfarbe (A) Vernetzungsmittel (a5) vorliegen, die sich 10 von denen unterscheiden, welche in dem Mischlack (B) vorhanden sind. Indes können auch die gleichen Vernetzungsmittel vorhanden sein (a5 = b2).

15

Nicht zuletzt kann die Basisfarbe (A) mindestens einen Hilfs- und/oder Zusatzstoff (a6) enthalten. Beispiele geeigneter Hilfs- und Zusatzstoffe sind die vorstehend beschriebenen Hilfs- und Zusatzstoffe (b4). Auch hier kann die Basisfarbe (A) die gleichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffe enthalten, wie sie in dem Mischlack (B) enthalten sind (a6 = b4). Aufgrund der unterschiedlichen Funktionen der Basisfarben (A) und des Mischlacks (B) werden indes im allgemeinen unterschiedliche Hilfs- und Zusatzstoffe (a6) und (b4) verwendet.

20

Ferner kann die Basisfarbe (A) Bestandteile (a7) enthalten, welche mit aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung, härtbar sind. Dies bietet den Vorteil, daß die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe sowohl thermisch härtbar als auch strahlenhärtbar sind. Beispiele geeigneter 25 Bestandteile (a7) dieser Art sind die vorstehend beschriebenen Bestandteile (b5). Hierbei kann die Basisfarbe (A) gleichen Bestandteile enthalten, wie sie gegebenenfalls in dem Mischlack (B) enthalten sind (a7 = b5). Es könne indes auch unterschiedliche Bestandteile (a7) und (b5) verwendet werden.

Der weitere wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs ist das wäßrige Medium (C) bzw. der Dispergiermodul (III), dessen wesentlicher Bestandteil wiederum das wäßrige Medium (C) darstellt.

- 5 Das wäßrige Medium (C) enthält im wesentlichen Wasser. Hierbei kann das wäßrige Medium (C) im untergeordneten Mengen die vorstehend in Detail beschriebenen Bindemittel (a1) oder (b1), organischen Lösemittel (a3), Neutralisationsmittel, Vernetzungsmittel (a5) oder (b3) und/oder Hilfs- und/oder Zusatzstoffe (a6) oder (b3) und/oder sonstige gelöste feste, flüssige oder
10 gasförmige organische und/oder anorganische, nieder- und/oder hochmolekulare Stoffe enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter dem Begriff „untergeordnete Menge“ eine Menge zu verstehen, welche den wäßrigen Charakter des wäßrigen Mediums (C) nicht aufhebt.
- 15 Bei dem wäßrigen Medium (C) kann es sich aber auch um reines Wasser handeln.

Die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe kann außerordentlich breit variieren und richtet sich nach dem Verwendungszweck, für den sie jeweils vorgesehen sind. Hierbei können die im Stand der Technik, 20 insbesondere in den Patentschriften EP-A-0 578 645 oder EP-A-0 608 773, angegebenen Mengenverhältnisse als Richtschnur dienen. Der Fachmann kann daher für jeden Verwendungszweck die am besten geeignete Zusammensetzung anhand des Standes der Technik oder aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme orientierender Vorversuche in einfacher 25 Weise ermitteln.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs kann in beliebiger Weise durch Vermischen seiner vorstehend beschriebenen Bestandteile in beliebiger Reihenfolge erfolgen. Erfindungsgemäß ist es jedoch von Vorteil das 30 erfindungsgemäße Verfahren anzuwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren geht aus von der Herstellung mindestens einer Basisfarbe (A) bzw. mindestens eines Farb-und/oder Effektmoduls (I) durch Vermischen der vorstehend im Detail beschriebenen Bestandteile (a1) bis (a3) sowie gegebenenfalls (a4) bis (a7).

5

Desweiteren wird mindestens ein feinteiliger, fester Mischlack (B) bzw. mindestens ein Feststoffmodul (II) durch Vermischen und Trocknen der Bestandteile (b1) sowie gegebenenfalls (b2) bis (b4) bereitgestellt.

- 10 Nicht zuletzt wird mindestens ein wäßriges Medium (C) bzw. mindestens ein Dispergiermodul (III) hergestellt.

Die wesentlichen Bestandteile (A), (B) und (C) bzw. die Module (I), (II) und (III) werden in einem weiteren Verfahrensschritt miteinander vermischt, wodurch der 15 erfindungsgemäße Beschichtungsstoff resultiert. Die Reihenfolge, in der die wesentlichen Bestandteile bzw. die Module miteinander vermischt werden, kann von Beschichtungsstoff zu Beschichtungsstoff variieren und kann vom Fachmann anhand des Standes der Technik und aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme orientierender Vorversuche in einfacher 20 Weise ermittelt werden.

Beispielsweise kann die Basisfarbe (A) bzw. der Modul (I) in den wäßrigen Medium (C) bzw. in dem Modul (III) dispergiert werden, wobei die Zugabe auf einmal oder portionsweise erfolgen kann. Anschließend kann der Mischlack (B) 25 bzw. der Modul (II) auf einmal oder portionsweise zu der Mischung (A/C) hinzugegeben werden.

Es kann indes auch der Mischlack (B) bzw. der Modul (II) auf einmal oder portionsweise in das wäßrige Medium (C) bzw. den Modul (III) eindosiert und 30 hierin gelöst oder dispergiert werden. Anschließend kann die Basisfarbe (A) bzw.

der Modul (I) auf einmal oder portionsweise zu der Mischung (B/C) hinzugegeben werden.

- Ferner können die Basisfarbe (A) bzw. der Modul (I) und der Mischlack (B) bzw.
5 der Modul (II) gleichzeitig auf einmal oder portionsweise in das wäßrige Medium
(C) bzw. den Modul (III) eindosiert und hierin gelöst oder dispergiert werden.

Nicht zuletzt kann das wäßrige Medium (C) bzw. der Modul (III) auf einmal oder portionsweise in die Basisfarbe (A) bzw. den Modul (I) eindosiert werden,
10 wonach der Mischlack (B) bzw. der Modul (II) hinzugegeben wird. Indes kann der Mischlack (B) bzw. der Modul (II) bei der Zugabe des wäßrigen Mediums (C)
bzw. des Moduls (III) schon in der Basisfarbe (A) bzw. dem Modul (I) vorliegen.

Wesentlich für die Auswahl einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist,
15 daß es bei dem Vermischen zu keiner Phasentrennung und/oder keiner Ausfällung von Bestandteilen kommt.

Nach seiner Herstellung kann der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff durch Zugabe von weiterem wäßrigen Medium (C) auf die Viskosität eingestellt werden,
20 welche für die Applikation des Beschichtungsstoffs notwendig ist.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können durch übliche Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen oder Walzen auf beliebige Substrate, wie z.B. Metall, Holz, Kunststoff, Glas oder
25 Papier, aufgebracht werden.

Bei ihrer Verwendung in der Autoreparaturlackierung werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe üblicherweise bei Temperaturen von unter 120°C, bevorzugt bei Temperaturen von maximal 80°C, gehärtet. Bei ihrer
30 Verwendung in der Autoserienlackierung werden auch höhere Härtungstemperaturen angewendet.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe werden vorzugsweise zur Herstellung von Decklackierungen eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können sowohl bei der Serien- als auch bei der Reparatur-
5 lackierung von Automobilkarosserien eingesetzt werden. Sie werden vorzugsweise im Bereich der Reparatlackierung und der Lackierung von Kunststoffteilen eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen wäbrigen Beschichtungsstoffe können als Füller sowie
10 zur Herstellung einschichtiger Decklackierungen sowie als pigmentierte Basislacke in einem Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung eingesetzt werden (Base Coat-Clear Coat-Verfahren).

Beispiele

15

Herstellbeispiel 1

Herstellung einer Aluminium enthaltenden Basisfarbe (A)

20 27 Gewichtsteile einer gemäß der Patentschrift DE-A-36 36 183 chromatierten Aluminiumbronze (Al Gehalt 65 Gew.-%, durchschnittlicher Teilchendurchmesser 15 mikrometer) werden in 27 Gewichtsteile Butylglykol durch 15minütiges Rühren homogen verteilt. Anschließend wird eine Mischung aus 10 Gewichtsteilen Butylglykol und 36 Gewichtsteilen eines handelsüblichen,
25 methylveretherten Melaminharzes (75 gew.-%ig in Isobutanol) unter Rühren einfließen gelassen. Diese Mischung wird weitere 30 Minuten mit einem Schnellrührer bei 1000 U/min gerührt.

Herstellbeispiel 2

30

Die Herstellung einer Polyurethandispersion für den Mischlack (B)

2.1 Herstellung der Polyesterharzlösung

In einem für Polykondensationsreaktionen geeigneten Stahlreaktor wurden 4634
5 kg Pripol® 1013 (Dimerfettsäure der Firma Unichema), 1522 kg 1,6-Hexandiol,
1874 kg Isophthalsäure und 331 kg Xylol als Schleppmittel eingewogen und auf
150°C aufgeheizt. Die Temperatur des Gemisches wurde auf maximal 220 °C so
steigert, daß die Kolonnenkopftemperatur 125 °C nicht überstieg. Ab einer
Säurezahl von 5 wurden die flüchtigen Bestandteile abdestilliert, und die Reaktion
10 wurde so lange fortgesetzt, bis eine Säurezahl von 3,5 erreicht war.

2.2 Herstellung der Polyurethanharzdispersion

143,4 kg der Polyesterharzlösung gemäß Ziff. 2.1 dieses Herstellbeispiels wurden
15 zusammen mit 9,4 kg Dimethylolpropionsäure, 1,9 kg Neopentylglykol, 50,5 kg
Desmodur® W (handelsübliches Polyisocyanat der Firma Bayer) und 44 kg
Methylethylketon bis zu einem konstanten Isocyanatgehalt erhitzt. Anschließend
wurden, bezogen auf ein Gehalt von 1,1 Gew.-% Isocyanatgruppen, 4,9 kg
Trimethylolpropan zugegeben. Bei Erreichen eines Viskositätsbereichs von 12 bis
20 14 dPas (gemessen 50 gew.-%ig in N-Methylpyrrolidon) wurde durch die Zugabe
von 2,7 kg n-Butanol eine weitere Reaktion unterbunden. Nach 60minütigem
Rühren bei 82 °C wurden 5,0 kg Dimethylethanolamin zugegeben. Nach
30minütigem Rühren bei 82 °C wurden 34,2 kg Pluriol P900 (handelsübliches
Netzmittel der Firma BASF AG) zugesetzt, wonach die resultierende Mischung
25 weitere 30 Minuten bei 82 °C gerührt wurde.

Anschließend wurde mit Methylethylketon ein Festkörpergehalt von 70 Gew.-%
(eine Stunde bei 130 °C) eingestellt, und es wurden 434,9 kg deionisiertes Wasser
hinzugegeben. Der Festkörpergehalt lag bei 27,8 Gew.-%, der pH-Wert bei 7,82.
30 Die Reaktionsmischung war homogen und frei von Stücken und Fäden.

Bei einer Produkttemperatur von 50 bis 82 °C wurde das Methylethylketon bis auf einen Restgehalt von <0,5 Gew.-% durch eine Vakuumdestillation entfernt. Hiernach wurde mit deionisiertem Wasser ein Festkörpergehalt von 30,3 Gew.-% eingestellt. Der pH-Wert der resultierenden Dispersion lag bei 7,73.

5

Die Dispersion war zwar bei sorgfältiger sachgemäßer Handhabung oder unter Testbedingungen länger als vier Wochen bei 40 oC lagerstabil, indes kann es unter betrieblichen Bedingungen und/oder beim Transport häufig zum Befall durch Mikroorganismen, wodurch die Dispersion unbrauchbar wurde.

10

Herstellbeispiel 3

Herstellung eines Mischlacks (B)

- 15 Zu 33,2 Gewichtsteilen der Polyurethandispersion gemäß dem Herstellbeispiel 2 wurden 43 Gewichtsteile einer vorgequollenen wäßrigen Paste, enthaltend 3 Gew.-% eines anorganischen Natrium-Magnesium-Schichtsilikat-Verdickungsmittels und 3 Gew.-% Propylenglykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 900, wobei die Prozentangaben auf das Gesamtgewicht der
20 Paste bezogen sind, 19,8 Gewichtsteile deionisiertes Wasser, 0,5 Gewichtsteile eines handelsüblichen Entschäumers und 3,5 Gewichtsteile einer 3,5 Gew.-% igen Lösung eines handelsüblichen Polyurethanverdickers in Wasser unter Rühren zugesetzt.
- 25 Die resultierende Mischung wurde mittels eines Scheiben-Zerstäubungstrockners in den feinteiligen, pulverförmigen Mischlack (B) überführt. Die Glasübergangstemperatur des Mischlacks (B) lag bei -38 °C.

Der Mischlack (B) war praktisch unbeschränkt lagerfähig und zeigte dabei keinen
30 Befall durch Mikroorganismen. Selbst nach Monaten der Lagerung konnte er

ohne Einschränkung für die Herstellung erfindungsgemäßer Beschichtungsstoffe verwendet werden.

Beispiel

5

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs

.... Gewichtsteile des Mischlacks (B) gemäß Herstellbeispiel 3 wurden in Gewichtsteilen deionisiertem Wasser portionsweise unter Rühren dispergiert bzw. 10 aufgelöst. Der resultierenden Mischlack-Lösung (B/C) wurden Gewichtsteile der Basisfarbe (A) gemäß Herstellbeispiel 1 unter Rühren zugesetzt. Nachdem Homogenisieren resultierte ein erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff, welcher lagerstabil war. In seinen anwendungstechnischen Eigenschaften war er den Beschichtungsstoffen, welche in üblicher und bekannter Weise unter Verwendung 15 der Dispersion gemäß dem Herstellbeispiel 2 als solcher hergestellt worden waren, völlig gleichwertig. Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff konnte für die Applikation problemlos mit Wasser auf die Spritzviskosität eingestellt werden, ohne daß es hierbei zu einer Phasentrennung und/oder dem Ausfällen von Bestandteilen kam. Mit Hilfe des Basecoat-Clearcoat-Verfahrens konnten 20 mehrschichtige Überzüge von hervorragender optischer Qualität erhalten werden. Dies war selbst dann noch der Fall, wenn der Mischlack (B) während des Sommers mehrere Monate bei 30 bis 40 °C gelagert worden war.

Wässriger Beschichtungsstoff und Modulsystem zu seiner Herstellung**Patentansprüche**

5 1. Wässriger Beschichtungsstoff, herstellbar indem man

(A) mindestens eine Basisfarbe, enthaltend

10 (a1) mindestens ein gegebenenfalls in Wasser lösliches oder dispergierbares Bindemittel,

(a2) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und

15 (a3) mindestens ein mit Wasser mischbares organisches Lösemittel sowie gegebenenfalls enthaltend

(a4) Wasser,

(a5) mindestens ein Vernetzungsmittel und/oder

20 (a6) mindestens einen Hilfs- und/oder Zusatzstoff;

(B) mindestens einen feinteiligen, festen Mischlack, enthaltend

25 (b1) mindestens ein in Wasser lösliches oder dispergierbares, feinteiliges, festes Bindemittel;

und

30 (C) ein wässriges Medium

miteinander vermischt.

2. Modulsystem für die Herstellung wässriger Beschichtungsstoffe, enthaltend

5 (I) mindestens ein Farb- und/oder Effektmodul, enthaltend

(A) mindestens eine Basisfarbe, enthaltend

(a1) mindestens ein gegebenenfalls in Wasser lösliches
10 oder dispergierbares Bindemittel,

(a2) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes
Pigment und

15 (a3) mindestens ein mit Wasser mischbares organisches
Lösemittel sowie gegebenenfalls enthaltend

(a4) Wasser,

20 (a5) mindestens ein Vernetzungsmittel und/oder

(a6) mindestens einen Hilfs- und/oder Zusatzstoff;

(II) mindestens ein Feststoffmodul, enthaltend

25 (B) mindestens einen feinteiligen, festen Mischlack, enthaltend

(b1) mindestens ein in Wasser lösliches oder
dispergierbares, feinteiliges, festes Bindemittel;

30

und

(III) mindestens ein Dispergiermodul, enthaltend

(C) ein wäßriges Medium.

5

3. Verfahren zur Herstellung eines wäßrige Beschichtungsstoffs durch
Dispergieren

10

(A) mindestens einer Basisfarbe, enthaltend

15

(a1) mindestens ein gegebenenfalls in Wasser lösliches oder
dispergierbares Bindemittel,

(a2) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment und

(a3) mindestens ein mit Wasser mischbares organisches
Lösemittel sowie gegebenenfalls enthaltend

20

(a4) Wasser,

(a5) mindestens ein Vernetzungsmittel und/oder

(a6) mindestens einen Hilfs- und/oder Zusatzstoff;

25

und

(B) mindestens eines Mischlacks

in

30

(C) einem wäßrigen Medium,

dadurch gekennzeichnet, daß der Mischlack (B) feinteilig und fest ist und mindestens ein feinteiliges, festes Bindemittel (b1) enthält oder hieraus besteht.

5

4. Der wäßrige Beschichtungsstoff nach Anspruch 1 das Modulsystem nach Anspruch 2 und das Verfahren nach Anspruch 3 , dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B)

10

- (b2) mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment,
- (b3) mindestens ein Vernetzungsmittel und/oder
- (b4) mindestens einen Hilfs- und/oder Zusatzstoff

15

enthält.

20

5. Der wäßrige Beschichtungsstoff nach Anspruch 1 oder 4, das Modulsystem nach Anspruch 2 oder 4 und das Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel (a1) und (b1) gleich oder verschieden sind.

25

6. Der wäßrige Beschichtungsstoff, das Modulsystem und das Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die farb- und/oder effektgebenden Pigmente (a2) und (b2) gleich oder verschieden voneinander sind.

30

7. Der wäßrige Beschichtungsstoff, das Modulsystem und das Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzungsmittel (a5) und (b3) gleich oder verschieden voneinander sind.

8. Der wäßrige Beschichtungsstoff, das Modulsystem und das Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß die Hilfs- und Zusatzstoffe (a5) und (b4) gleich oder verschieden voneinander sind.
- 5 9. Der wäßrige Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 oder 4 bis 8, das Modulsystem nach einem der Ansprüche 2 oder 4 bis 8 und das Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, das feinteilige, feste Bindemittel (b1) sowie gegebenenfalls das Bindemittel (a1) entweder
10 (i) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, und/oder kationische Gruppen, insbesondere Sulfoniumgruppen,
- 15 oder
(ii) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, und/oder anionische Gruppen, insbesondere Carbonsäure- und/oder Carboxylatgruppen,
- 20 und/oder
(iii) nichtionische hydrophile Gruppen, insbesondere Poly(alkylenether)-Gruppen,
- 25 enthalten.
10. Der Beschichtungsstoff, das Modulsystem und das Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das feinteilige, feste Bindemittel (b1) sowie gegebenenfalls das Bindemittel (a1) Carbonsäure- und/oder Carboxylatgruppen (ii) enthalten.

11. Verwendung der wäßrigen Beschichtungsstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 oder 4 bis 10, das Modulsystem gemäß einem der Ansprüche 2 oder 4 bis 10 oder das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 3 bis 10 in der Autoserienlackierung, der Reparaturlackierung, insbesondere der Autoreparaturlackierung, und der Beschichtung von Kunststoffen.
5
12. Autoserien- und Autoreparaturlackierungen sowie Beschichtungen von Kunststoffen, insbesondere Decklacke und Füller für Kunststoffe, herstellbar aus wäßrigen Beschichtungsstoffen gemäß einem der Ansprüche 1 oder 4 bis 10 und/oder mit Hilfe des Modulsystems gemäß einem der Ansprüche 2 oder 4 bis 10 und/oder mit Hilfe des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 2 bis 11.
10
13. Gegenstände, insbesondere Automobile, welche Autoserien- und Autoreparaturlackierungen, Beschichtungen von Kunststoffen, insbesondere Decklacke und/oder Füller für Kunststoffe, gemäß Anspruch 12 enthalten.
15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No
PCT/EP 00/00250

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D5/02 C09D7/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 614 951 A (HERBERTS) 14 September 1994 (1994-09-14) page 4, line 34-38 page 5, line 2-4 page 5, line 22-29 page 8, line 14-18; claims	1,5,9-13
X	DE 44 15 292 A (HERBERTS) 2 November 1995 (1995-11-02) page 2, paragraph 1; claims	1,5,9, 11-13
X	EP 0 752 455 A (BASF LACKE + FARBEN) 8 January 1997 (1997-01-08) cited in the application claims	1,5,9, 11-13
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April 2000

Date of mailing of the international search report

15/05/2000

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentstaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Girard, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/00250

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 547 592 A (NIPPON PAINT CO) 21 December 1984 (1984-12-21) claims _____	1
2		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/00250

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 614951	A	14-09-1994	DE	4307498 A	15-09-1994
DE 4415292	A	02-11-1995	AT	159975 T	15-11-1997
			AU	692545 B	11-06-1998
			AU	2407995 A	29-11-1995
			CA	2166290 A	09-11-1995
			DE	59500949 D	11-12-1997
			DK	706543 T	18-05-1998
			WO	9529960 A	09-11-1995
			EP	0706543 A	17-04-1996
			ES	2110846 T	16-02-1998
			GR	3025734 T	31-03-1998
			JP	9504335 T	28-04-1997
EP 752455	A	08-01-1997	DE	4110520 A	01-10-1992
			AT	152162 T	15-05-1997
			AT	187474 T	15-12-1999
			BR	9205823 A	28-06-1994
			CA	2107351 A,C	01-10-1992
			DE	59208402 D	28-05-1997
			DE	59209780 D	13-01-2000
			DK	578645 T	25-08-1997
			WO	9217554 A	15-10-1992
			EP	0578645 A	19-01-1994
			ES	2103930 T	01-10-1997
			JP	2871854 B	17-03-1999
			JP	6502675 T	24-03-1994
FR 2547592	A	21-12-1984	JP	1644894 C	28-02-1992
			JP	3003713 B	21-01-1991
			JP	60001266 A	07-01-1985
			CA	1258331 A	08-08-1989
			DE	3422564 A	31-01-1985
			GB	2144127 A,B	27-02-1985
			GB	2180841 A	08-04-1987
			US	4588759 A	13-05-1986

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Anzeichen
PCT/EP 00/00250

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09D5/02 C09D7/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der In Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 614 951 A (HERBERTS) 14. September 1994 (1994-09-14) Seite 4, Zeile 34-38 Seite 5, Zeile 2-4 Seite 5, Zeile 22-29 Seite 8, Zeile 14-18; Ansprüche	1,5,9-13
X	DE 44 15 292 A (HERBERTS) 2. November 1995 (1995-11-02) Seite 2, Absatz 1; Ansprüche	1,5,9, 11-13
X	EP 0 752 455 A (BASF LACKE + FARBEN) 8. Januar 1997 (1997-01-08) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1,5,9, 11-13
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

28. April 2000

15/05/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Girard, Y

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interne Aktenzeichen
PCT/EP 00/00250

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der In Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 2 547 592 A (NIPPON PAINT CO) 21. Dezember 1984 (1984-12-21) Ansprüche	1

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00250

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 614951	A	14-09-1994	DE	4307498 A		15-09-1994
DE 4415292	A	02-11-1995	AT	159975 T		15-11-1997
			AU	692545 B		11-06-1998
			AU	2407995 A		29-11-1995
			CA	2166290 A		09-11-1995
			DE	59500949 D		11-12-1997
			DK	706543 T		18-05-1998
			WO	9529960 A		09-11-1995
			EP	0706543 A		17-04-1996
			ES	2110846 T		16-02-1998
			GR	3025734 T		31-03-1998
			JP	9504335 T		28-04-1997
EP 752455	A	08-01-1997	DE	4110520 A		01-10-1992
			AT	152162 T		15-05-1997
			AT	187474 T		15-12-1999
			BR	9205823 A		28-06-1994
			CA	2107351 A,C		01-10-1992
			DE	59208402 D		28-05-1997
			DE	59209780 D		13-01-2000
			DK	578645 T		25-08-1997
			WO	9217554 A		15-10-1992
			EP	0578645 A		19-01-1994
			ES	2103930 T		01-10-1997
			JP	2871854 B		17-03-1999
			JP	6502675 T		24-03-1994
FR 2547592	A	21-12-1984	JP	1644894 C		28-02-1992
			JP	3003713 B		21-01-1991
			JP	60001266 A		07-01-1985
			CA	1258331 A		08-08-1989
			DE	3422564 A		31-01-1985
			GB	2144127 A,B		27-02-1985
			GB	2180841 A		08-04-1987
			US	4588759 A		13-05-1986